






3-arylbenzofuranones

Patent number: DE4432732
Publication date: 1995-03-23
Inventor: NESVADBA PETER DR (CH); ZINGG JUERG (CH);
 EVANS SAMUEL DR (CH); KROEHNKE CHRISTOPH
 DR (DE)
Applicant: CIBA GEIGY AG (CH)
Classification:
- international: C07D307/83; C07D409/04; C07D405/04; C07D411/04;
 C07D473/00; C07D475/00; C07D417/04; C07D413/04;
 C08K5/15; C09K15/06; C09K15/20; C10M129/02;
 C10N30/10; C10N40/08; C10N40/20; C08K5/15
- european: C07D307/83; C08K5/1535; C08K5/17; C08K5/20;
 C08K5/372; C08K5/45; C10M129/20; C10M129/24;
 C10M129/68; C10M133/44; C10M135/32;
 C07D307/91B3H; C07D405/04
Application number: DE19944432732 19940914
Priority number(s): CH19930002810 19930917

Also published as:

 US 5516920 (A1)
 NL94 01507 (A)
 J P7233160 (A)
 ITM I941891 (A)
 G B2281910 (A)

m ore >>

Abstract not available for DE4432732

Abstract of corresponding document: **US5516920**

The invention described novel compounds of formulaas defined in claim 1, as stabilisers for protecting organic materials, in particular polymers and lubricants, against thermal, oxidative or light-induced degradation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(2)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 32 732 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 32 732.3
㉑ Anmeldetag: 14. 9. 94
㉒ Offenlegungstag: 23. 3. 95

㉕ Int. Cl.⁶:
C 07 D 307/83
C 07 D 409/04
C 07 D 405/04
C 07 D 411/04
C 07 D 473/00
C 07 D 475/00
C 07 D 417/04
C 07 D 413/04
C 08 K 5/15
C 09 K 15/06
C 09 K 15/20
C 10 M 129/02

DE 4432732 A1

// (C07D 407/04,307:83) (C07D 409/04,333:04,307:83) (C07D 405/04,209:82)C10N 30:10,40:08,40:20,
C08K 5/15 (C08L 23/10, C08K 5:34)

㉓ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖
17.09.93 CH 2810/93

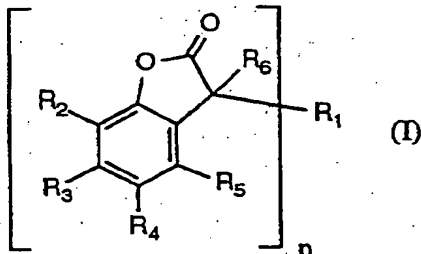
㉗ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉘ Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80331 München

㉙ Erfinder:
Nesvadba, Peter, Dr., Marly, CH; Evans, Samuel, Dr.,
Marly, CH; Kröhnke, Christoph, Dr., 79206 Breisach,
DE; Zingg, Jürg, Reinach, CH

㉚ 3-Aryl-benzofuranone als Stabilisatoren

㉛ Es werden neue Verbindungen der Formel I



worin die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert
sind, als Stabilisatoren für organische Materialien, insbeson-
dere Polymere und Schmierstoffe, gegen oxidativen, thermi-
schen oder lichtinduzierten Abbau beschrieben.

DE 4432732 A1

Beschreibung

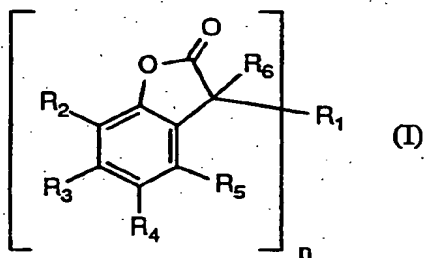
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 3-Aryl-benzofuranone, Zusammensetzungen, enthaltend ein organisches Material, bevorzugt ein Polymer oder ein Schmierstoff, und die neuen Stabilisatoren, sowie die Verwendung derselben zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Einzelne 3-Aryl-benzofuran-2-one sind in der Literatur bekannt und wurden beispielsweise von J. Morvan et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, 583 beschrieben.

Die Verwendung von einigen 3-Phenyl-3H-benzofuran-2-onen als Stabilisatoren für organische Polymere ist beispielsweise aus US-A-4 325 863; US-A-4 338 244 und US-A-5 175 312 bekannt.

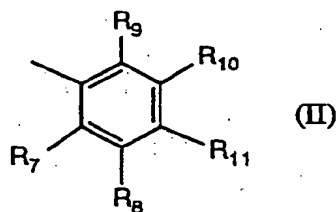
Es wurde nun gefunden, daß eine ausgewählte Gruppe solcher 3-Aryl-benzofuran-2-one sich besonders gut als Stabilisatoren für organische Materialien, die gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind, eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verbindungen der Formel I



worin, wenn n 1 ist,

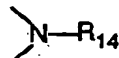
R₁ unsubstituiertes oder mit C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Hydroxy, Halogen, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Di(C₁–C₄-alkyl)amino substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyll, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyll, Isochinolyl, Chinolyl, Phtalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyll, Chinazolinyll, Cinnolinyll, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carbolinyll, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyll oder Phenoxazinyl darstellt, oder R₁ einen Rest der Formel II



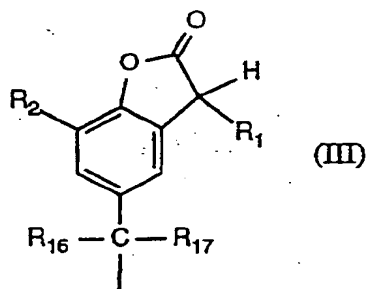
bedeutet, und
wenn n 2 ist,

R₁ unsubstituiertes oder mit C₁–C₄-Alkyl oder Hydroxy substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder –R₁₂–X–R₁₃– darstellt,

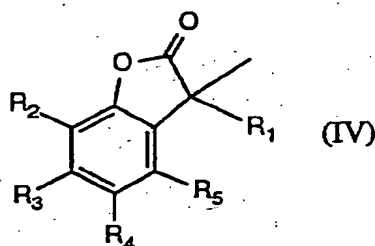
R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₁–C₁₈-Alkoxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₁–C₄-Alkylamino, Di-(C₁–C₄-alkyl)amino, C₁–C₂₅-Alkanoyloxy, C₁–C₂₅-Alkanoylamino, C₃–C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



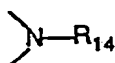
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen; mit der Bedingung, daß wenn R₂ Wasserstoff oder Methyl ist, R₇ oder R₉ von Hydroxy oder C₁–C₂₅-Alkanoyloxy verschieden ist; oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₃ und R₄ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)_p–COR₁₅ oder –(CH₂)_qOH darstellt, oder wenn R₃, R₅ und R₆ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel III



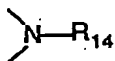
bedeutet, worin R_1 wie oben für $n = 1$ angegeben definiert ist,
 R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel IV



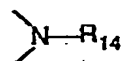
darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel III bedeutet und R_1 wie oben für $n = 1$ angegeben definiert ist,
 R_7, R_8, R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkyl, durch Sauerstoff,
 Schwefel oder



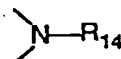
unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkyl; C_1-C_{25} -Alkoxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



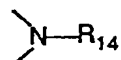
unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkoxy; C_1-C_{25} -Alkylthio, C_3-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{25} -Alkenyloxy, C_3-C_{25} -Alkinyl,
 C_3-C_{25} -Alkinyloxy, C_7-C_9 -Phenylalkyl, C_7-C_9 -Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl sub-
 stituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy; unsubstituiertes oder durch
 C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes
 C_5-C_8 -Cycloalkoxy; C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)amino, C_1-C_{25} -Alkanoyl, durch Sauerstoff, Schwefel
 oder



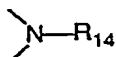
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



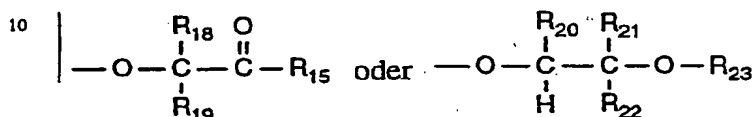
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_1-C_{25} -Alkanoylamino, C_3-C_{25} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel
 oder



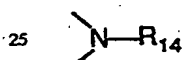
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkenoyl; C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



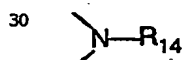
5 unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkenoyloxy; C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyl, C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyl oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy;



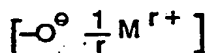
15 darstellen, oder
 ferner in Formel II die Reste R₇ und R₈ oder die Reste R₈ und R₁₁ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden,
 R₁₁ Wasserstoff, C₁—C₂₅-Alkyl, C₁—C₂₅-Alkylthio, C₃—C₂₅-Alkenyl, C₃—C₂₅-Alkynyl, C₇—C₉-Phenylalkyl, un-
 20 substituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₅—C₈-Cycloalkyl; C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino, C₁—C₂₅-Alkanoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



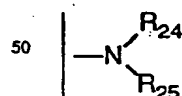
unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkanoyl; C₁—C₂₅-Alkanoylamino, C₃—C₉-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



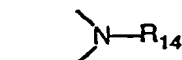
35 unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkenoyl; C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉, R₁₀ oder R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist,
 R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellen,
 R₁₄ Wasserstoff oder C₁—C₈-Alkyl ist,
 40 R₁₅ Hydroxy,



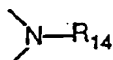
45 C₁—C₁₈-Alkoxy oder



bedeutet,
 55 R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁—C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₆ und R₁₇ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁—C₄-Alkyl substituierten C₅—C₈-Cycloalkylidenring bilden;
 R₁₈ und R₁₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder Phenyl darstellen,
 R₂₀ Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl ist,
 60 R₂₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₁—C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



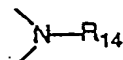
unterbrochenes C₂—C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₇—C₉-Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder



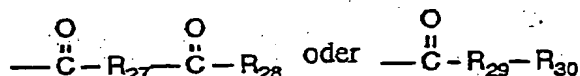
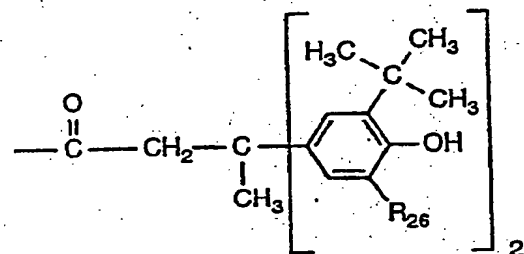
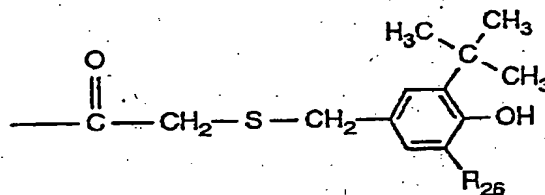
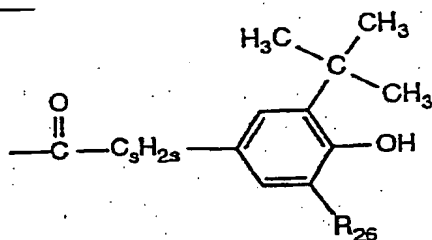
unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₇–C₂₅-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₂₀ und R₂₁ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₁₂-Cycloalkylenring bilden;

R₂₂ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl darstellt,

R₂₃ Wasserstoff, C₁–C₂₅-Alkanoyl, C₃–C₂₅-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyl; durch eine Di(C₁–C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂–C₂₅-Alkanoyl; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl;

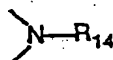


bedeutet,

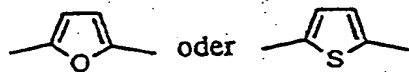
R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellen,

R₂₆ Wasserstoff oder C₁–C₈-Alkyl darstellt,

R₂₇ eine direkte Bindung, C₁–C₁₈-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

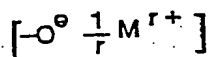


unterbrochenes C₂–C₁₈-Alkylen; C₂–C₁₈-Alkenylen, C₂–C₂₀-Alkyliden, C₇–C₂₀-Phenylalkyliden, C₅–C₈-Cycloalkylen, C₇–C₈-Bicycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenylen,

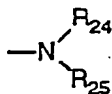


darstellt,

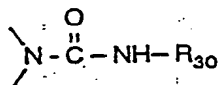
R₂₈ Hydroxy,



C₁–C₁₈-Alkoxy oder



bedeutet,
 R_{29} Sauerstoff, $-NH-$ oder



darstellt,
 R_{30} C_1-C_{18} -Alkyl oder Phenyl ist,
 R_{31} Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl bedeutet,
 M ein r -wertiges Metallkation ist,
 X eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_{31}-$ darstellt,
 n 1 oder 2 ist,
 p 0, 1 oder 2 bedeutet,
 q 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 darstellt,
 r 1, 2 oder 3 ist, und
 s 0, 1 oder 2 bedeutet.

Unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Halogen, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Phenylamino oder $Di(C_1-C_4\text{-alkyl})$ amino substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phtalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalanyl, Chinazolanyl, Cinnolanyl, Pteridinyl, Carbazolyl, β -Carbolinyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl bedeutet beispielsweise 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenylamino-4-naphthyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 1-Methoxy-2-naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 1-Dimethylamino-2-naphthyl, 1,2-Dimethyl-4-naphthyl, 1,2-Dimethyl-6-naphthyl, 1,2-Dimethyl-7-naphthyl, 1,3-Dimethyl-6-naphthyl, 1,4-Dimethyl-6-naphthyl, 1,5-Dimethyl-2-naphthyl, 1,6-Dimethyl-2-naphthyl, 1-Hydroxy-2-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Dihydroxy-2-naphthyl, 7-Phenanthryl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 3-Benzo[b]thienyl, 5-Benzo[b]thienyl, 2-Benzo[b]thienyl, 4-Dibenzofuryl, 4,7-Dibenzofuryl, 4-Methyl-7-dibenzofuryl, 2-Xanthenyl, 8-Methyl-2-xanthenyl, 3-Xanthenyl, 2-Phenoxathiinyl, 2,7-Phenoxathiinyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 5-Methyl-3-pyrrolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Methyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-4-imidazolyl, 2-Ethyl-5-imidazolyl, 3-Pyrazolyl, 1-Methyl-3-pyrazolyl, 1-Propyl-4-pyrazolyl, 2-Pyrazinyl, 5,6-Dimethyl-2-pyrazinyl, 2-Indolizinyl, 2-Methyl-3-isoindolyl, 2-Methyl-1-isoindolyl, 1-Methyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indolyl, 1,5-Dimethyl-2-indolyl, 1-Methyl-3-indazolyl, 2,7-dimethyl-8-purinyl, 2-Methoxy-7-methyl-8-purinyl, 2-Chinolizinyl, 3-Isochinolyl, 6-Isochinolyl, 7-Isochinolyl, Isochinolyl, 3-Methoxy-6-isochinolyl, 2-Chinolyl, 6-Chinolyl, 7-Chinolyl, 2-Methoxy-3-chinolyl, 2-Methoxy-6-chinolyl, 6-Phtalazinyl, 7-Phtalazinyl, 1-Methoxy-6-phtalazinyl, 1,4-Dimethoxy-6-phtalazinyl, 1,8-Naphthyridin-2-yl, 2-Chinoxalanyl, 6-Chinoxalanyl, 2,3-Dimethyl-6-chinoxalanyl, 2,3-Dimethoxy-6-chinoxalanyl, 2-Chinazolanyl, 7-Chinazolanyl, 2-Dimethylamino-6-chinazolanyl, 3-Cinnolanyl, 6-Cinnolanyl, 7-Cinnolanyl, 3-Methoxy-7-cinnolanyl, 2-Pteridinyl, 6-Pteridinyl, 7-Pteridinyl, 6,7-Dimethoxy-2-pteridinyl, 2-Carbazolyl, 3-Carbazolyl, 9-Methyl-2-Carbazolyl, 9-Methyl-3-Carbazolyl, β -Carbolin-3-yl, 1-Methyl- β -carbolin-3-yl, 1-Methyl- β -Carbolin-6-yl, 3-Phenanthridinyl, 2-Acridinyl, 3-Acridinyl, 2-Perimidinyl, 1-Methyl-5-perimidinyl, 5-Phenanthrolinyl, 6-Phenanthrolinyl, 1-Phenazinyl, 2-Phenazinyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Phenothiazinyl, 3-Phenothiazinyl, 10-Methyl-3-phenothiazinyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 4-Methyl-3-furazanyl, 2-Phenoxazinyl oder 10-Methyl-2-phenoxazinyl.

Besonders bevorzugt sind unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Phenylamino oder $Di(C_1-C_4\text{-alkyl})$ amino substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Isoindolyl, Indolyl, Phenothiazinyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl wie beispielsweise 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenylamino-4-naphthyl, 1-Methylnaphthyl, 2-Methylnaphthyl, 1-Methoxy-2-naphthyl, 2-Methoxy-1-naphthyl, 1-Dimethylamino-2-naphthyl, 1,2-Dimethyl-4-naphthyl, 1,2-Dimethyl-6-naphthyl, 1,2-Dimethyl-7-naphthyl, 1,3-Dimethyl-6-naphthyl, 1,4-Dimethyl-6-naphthyl, 1,5-Dimethyl-2-naphthyl, 1,6-Dimethyl-2-naphthyl, 1-Hydroxy-2-naphthyl, 2-Hydroxy-1-naphthyl, 1,4-Dihydroxy-2-naphthyl, 7-Phenanthryl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 3-Benzo[b]thienyl, 5-Benzo[b]thienyl, 2-Benzo[b]thienyl, 4-Dibenzofuryl, 4,7-Dibenzofuryl, 4-Methyl-7-dibenzofuryl, 2-Xanthenyl, 8-Methyl-2-xanthenyl, 3-Xanthenyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Phenothiazinyl, 3-Phenothiazinyl, 10-Methyl-3-phenothiazinyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Chlor, Brom oder Iod. Bevorzugt ist Chlor.

Alkanoyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Deca-

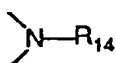
nonyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Eicosanoyl oder Docosanoyl. Bevorzugt ist Alkanoyl mit 2 bis 18, insbesondere 2 bis 12, z. B. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist Acetyl.

Durch eine Di(C₁–C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂–C₂₅-Alkanoyl bedeutet beispielsweise (CH₃CH₂O)₂POCH₂CO–, (CH₃O)₂POCH₂CO–, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₂POCH₂CO–, (CH₃CH₂O)₂POCH₂CH₂CO–, (CH₃O)₂POCH₂CH₂CO–, (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₂POCH₂CH₂CO–, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₄CO–, (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₈CO– oder (CH₃CH₂O)₂PO(CH₂)₁₇CO–.

Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyloxy, Acetoxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Heptadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy. Bevorzugt ist Alkanoyloxy mit 2 bis 18, insbesondere 2 bis 12, z. B. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist Acetoxy.

Alkenoyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyl, 2-Butenoyl, 3-Butenoyl, Isobutenoyl, n-2,4-Pentadienoyl, 3-Methyl-2-butenoyl, n-2-Octenoyl, n-2-Dodecenoyl, iso-Dodecenoyl, Oleoyl, n-2-Octadecenoyl oder n-4-Octadecenoyl. Bevorzugt ist Alkenoyl mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

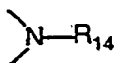
Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkenoyl bedeutet beispielsweise CH₃OCH₂CH₂CH=CHCO– oder CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCO–.

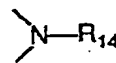
Alkenoyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyloxy, 2-Butenoyloxy, 3-Butenoyloxy, Isobutenoyloxy, n-2,4-Pentadienoyloxy, 3-Methyl-2-butenoyloxy, n-2-Octenoyloxy, n-2-Dodecenoyloxy, iso-Dodecenoyloxy, Oleoyloxy, n-2-Octadecenoyloxy oder n-4-Octadecenoyloxy. Bevorzugt ist Alkenoyloxy mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



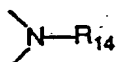
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkenoyloxy bedeutet beispielsweise CH₃OCH₂CH₂CH=CHCOO– oder CH₃OCH₂CH₂OCH=CHCOO–.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyl bedeutet beispielsweise CH₃–O–CH₂CO–, CH₃–S–CH₂CO–, CH₃–NH–CH₂CO–, CH₃–N(CH₃)–CH₂CO–, CH₃–O–CH₂CH₂–O–CH₂CO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₂O–CH₂CO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₃O–CH₂CO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₄O–CH₂CO–.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy bedeutet beispielsweise CH₃–O–CH₂COO–, CH₃–S–CH₂COO–, CH₃–NH–CH₂COO–, CH₃–N(CH₃)–CH₂COO–, CH₃–O–CH₂CH₂–O–CH₂COO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₂O–CH₂COO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₃O–CH₂COO–, CH₃–(O–CH₂CH₂)₄O–CH₂COO–.

C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyl bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cycloheptylcarbonyl oder Cyclooctylcarbonyl. Cyclohexylcarbonyl ist bevorzugt.

C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cycloheptylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy ist bevorzugt.

Durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen trägt, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyl, 2,3-Dimethylbenzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl, 2,5-Dimethylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 3,4-Dimethylbenzoyl, 3,5-Dimethylbenzoyl, 2-Methyl-6-ethylbenzoyl, 4-tert-Butylbenzoyl, 2-Ethylbenzoyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyl oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyl. Bevorzugte Substituenten sind C₁–C₈-Alkyl, insbesondere C₁–C₄-Alkyl.

Durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen

trägt, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Dimethylbenzoyloxy, 2,4-Dimethylbenzoyloxy, 2,5-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Ethylbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy. Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R_2 und R_4 ist beispielsweise C_1-C_{18} -Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R_4 ist C_1-C_4 -Alkyl.

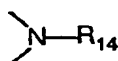
Alkenyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl. Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkenyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, Isobutenyloxy, n-2,4-Pentadienyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, n-2-Octenyloxy, n-2-Dodecenyloxy, iso-Dodecenyloxy, Oleyloxy, n-2-Octadecenyloxy oder n-4-Octadecenyloxy. Bevorzugt ist Alkenyloxy mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkinyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propinyl ($-CH_2-C\equiv CH$), 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl oder n-2-Dodecynyl. Bevorzugt ist Alkinyl mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkinyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propinyloxy ($-OCH_2-C\equiv CH$), 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, n-2-Octinyloxy oder n-2-Dodecinyloxy. Bevorzugt ist Alkinyloxy mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder

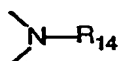


unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkyl bedeutet beispielsweise CH_3-O-CH_2- , CH_3-S-CH_2- , $CH_3-NH-CH_2-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$ oder $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$.

C_7-C_9 -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl und α,α -Dimethylbenzyl ist bevorzugt.

Unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_7-C_9 -Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl oder 4-tert-Butylbenzyl. Benzyl ist bevorzugt.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_7-C_{25} -Phenylalkyl bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Phenoxymethyl, 2-Methyl-phenoxymethyl, 3-Methyl-phenoxymethyl, 4-Methyl-phenoxymethyl, 2,4-Dimethyl-phenoxymethyl, 2,3-Dimethyl-phenoxymethyl, Phenylthiomethyl, N-Methyl-N-phenyl-methyl, N-Ethyl-N-phenyl-methyl, 4-tert-Butyl-phenoxymethyl, 4-tert-Butyl-phenoxyethoxymethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxymethyl, 2,4-Di-tert-butyl-phenoxyethoxymethyl, Phenoxyethoxyethoxyethoxymethyl, Benzyloxymethyl, Benzyloxyethoxymethyl, N-Benzyl-N-ethyl-methyl oder N-Benzyl-N-isopropyl-methyl.

C_7-C_9 -Phenylalkoxy bedeutet beispielsweise Benzyloxy, α -Methylbenzyloxy, α,α -Dimethylbenzyloxy oder 2-Phenylethoxy. Benzyloxy ist bevorzugt.

Durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

Durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxo, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenoxo, 2,3-Dimethylphenoxo, 2,4-Dimethylphenoxo, 2,5-Dimethylphenoxo, 2,6-Dimethylphenoxo, 3,4-Dimethylphenoxo, 3,5-Dimethylphenoxo, 2-Methyl-6-ethylphenoxo, 4-tert-Butylphenoxo, 2-Ethylphenoxo oder 2,6-Diethylphenoxo.

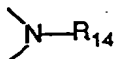
Unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

yl.

Unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkoxy bedeutet beispielsweise Cyclopentoxy, Methylcyclopentoxy, Dimethylcyclopentoxy, Cyclohexoxy, Methylcyclohexoxy, Dimethylcyclohexoxy, Trimethylcyclohexoxy, tert-Butylcyclohexoxy, Cycloheptoxy oder Cyclooctoxy. Bevorzugt ist Cyclohexoxy und tert-Butylcyclohexoxy.

Alkoxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z. B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkoxy bedeutet beispielsweise $CH_3-O-CH_2CH_2O-$, $CH_3-S-CH_2CH_2O-$, $CH_3-NH-CH_2CH_2O-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_2O-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2O-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2O-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2O-$ oder $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2O-$.

Alkylthio mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Decylthio, Tetradecylthio, Hexadecylthio oder Octadecylthio. Bevorzugt ist Alkylthio mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z. B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Alkylamino mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, n-Butylamino, Isobutylamino oder tert-Butylamino.

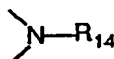
Di- $(C_1-C_4\text{-alkyl})$ amino bedeutet auch, daß die beiden Reste unabhängig voneinander verzweigt oder unverzweigt sind wie beispielsweise Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, Methyl-n-propylamino, Methylisopropylamino, Methyl-n-butylamino, Methylisobutylamino, Ethylisopropylamino, Ethyl-n-butylamino, Ethylisobutylamino, Ethyl-tert-butylamino, Diethylamino, Diisopropylamino, Isopropyl-n-butylamino, Isopropylisobutylamino, Di-n-butylamino oder Di-isobutylamino.

Alkanoylamino mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formylamino, Acetylamino, Propionylamino, Butanoylamino, Pentanoylamino, Hexanoylamino, Heptanoylamino, Octanoylamino, Nonanoylamino, Decanoylamino, Undecanoylamino, Dodecanoylamino, Tridecanoylamino, Tetradecanoylamino, Pentadecanoylamino, Hexadecanoylamino, Heptadecanoylamino, Octadecanoylamino, Eicosanoylamino oder Docosanoylamino. Bevorzugt ist Alkanoylamino mit 2 bis 18, insbesondere 2 bis 12, z. B. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

C_1-C_{18} -Alkylen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt ist C_1-C_{12} -Alkylen, insbesondere C_1-C_8 -Alkylen.

Durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_{12} -Cycloalkylenring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentylen, Methylcyclopentylen, Dimethylcyclopentylen, Cyclohexylen, Methylcyclohexylen, Dimethylcyclohexylen, Trimethylcyclohexylen, tert-Butylcyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclooctylen oder Cyclodecylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen und tert-Butylcyclohexylen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_2-C_{18} -Alkylen bedeutet beispielsweise $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-NH-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$.

C_2-C_{18} -Alkenylen bedeutet beispielsweise Vinylen, Methylvinylen, Octenylethylen oder Dodecenylethylen. Bevorzugt ist C_2-C_8 -Alkenylen.

Alkyliden mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Pentyliden, 4-Methylpentyliden, Heptyliden, Nonyliden, Tridecyliden, Nonadecyliden, 1-Methylethyliden, 1-Ethylpropyliden oder 1-Ethylpentyliden. Bevorzugt ist C_2-C_8 -Alkyliden.

Phenylalkyliden mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Benzyliden, 2-Phenylethyliden oder 1-Phenyl-2-hexyliden. Bevorzugt ist C_7-C_9 -Phenylalkyliden.

C_5-C_8 -Cycloalkylen bedeutet eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindestens einer Ringeinheit und ist beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen oder Cyclooctylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen.

C_7-C_8 -Bicycloalkylen bedeutet beispielsweise Bicycloheptylen oder Bicyclooctylen.

Unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenylen oder Naphthylen bedeutet beispielsweise 1,2-, 1,3-, 1,4-Phenylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- oder 2,7-Naphthylen. 1,4-Phenylen ist bevorzugt.

Durch C_1 – C_4 -Alkyl substituierter C_5 – C_8 -Cycloalkyldienring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden, Cycloheptyliden oder Cyclooctyliden. Bevorzugt ist Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} oder Al^{+++} .

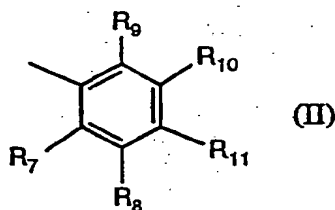
Von Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin, wenn n 1 ist, R_1 unsubstituiertes oder in para-Stellung mit C_1 – C_{18} -Alkylthio oder $Di(C_1$ – C_4 -alkyl)amino substituiertes Phenyl; mono- bis penta-substituiertes Alkylphenyl mit total zusammen maximal 18 Kohlenstoffatomen in den 1 bis 5 Alkylsubstituenten; unsubstituiertes oder mit C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, Hydroxy oder Amino substituiertes Naphthyl, Biphenyl, Terphenyl, Phenanthryl, Anthryl, Fluorenyl, Carbazolyl, Thienyl, Pyrrolyl, Phenothiazinyl oder 5,6,7,8 Tetrahydronaphthyl darstellt.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, wenn n 2 ist,

R_1 – R_{12} –X– R_{13} darstellt,
 R_{12} und R_{13} Phenylen bedeuten,
 X Sauerstoff oder –NR₃₁– darstellt, und
 R_{31} C_1 – C_4 -Alkyl bedeutet.

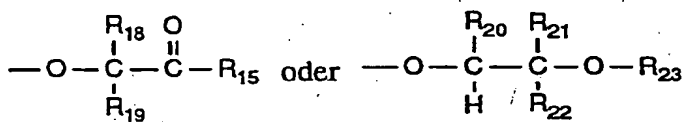
Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, worin, wenn n 1 ist,

R_1 unsubstituiertes oder mit C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, Hydroxy, Halogen, Amino, C_1 – C_4 -Alkylamino oder $Di(C_1$ – C_4 -alkyl)amino substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Thienyl, Dibenzofuryl, Carbazolyl, Fluorenyl oder einen Rest der Formel II



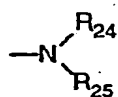
bedeutet,

R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Hydroxy, C_1 – C_{18} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 – C_{18} -Alkyl; C_1 – C_{18} -Alkoxy, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 – C_{18} -Alkoxy; C_1 – C_{18} -Alkylthio, C_3 – C_{12} -Alkenyloxy, C_3 – C_{12} -Alkinyloxy, C_7 – C_9 -Phenylalkyl, C_7 – C_9 -Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; Phenoxy, Cyclohexyl, C_5 – C_8 -Cycloalkoxy, C_1 – C_4 -Alkylamino, $Di(C_1$ – C_4 -alkyl)amino, C_1 – C_{12} -Alkanoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_3 – C_{12} -Alkanoyl; C_1 – C_{12} -Alkanoyloxy, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_3 – C_{12} -Alkanoyloxy; C_1 – C_{12} -Alkanoylamino, C_3 – C_{12} -Alkenoyl, C_3 – C_{12} -Alkenoyloxy, Cyclohexylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyloxy, Benzoyl oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Benzoyloxy;



darstellen, oder ferner in Formel II die Reste R_7 und R_8 oder die Reste R_9 und R_{11} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden,

R_{11} Wasserstoff, C_1 – C_{18} -Alkyl, C_1 – C_{18} -Alkylthio, C_7 – C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; Cyclohexyl, C_1 – C_4 -Alkylamino, $Di(C_1$ – C_4 -alkyl)amino, C_1 – C_{12} -Alkanoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_3 – C_{12} -Alkanoyl; C_1 – C_{12} -Alkanoylamino, C_3 – C_{12} -Alkenoyl, Cyclohexylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} oder R_{11} von Wasserstoff verschieden ist, R_{15} Hydroxy, C_1 – C_{12} -Alkoxy oder



bedeutet,

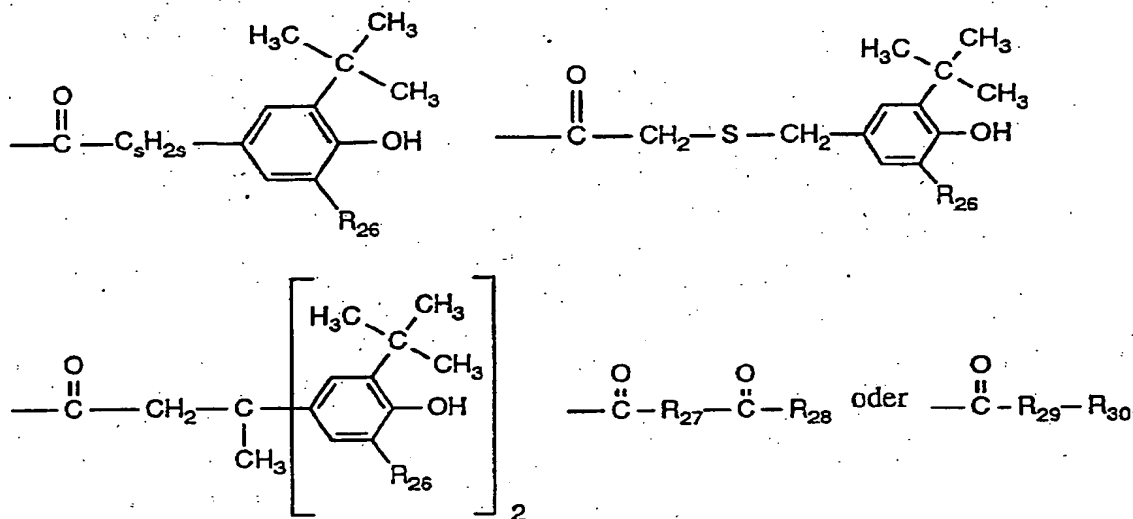
R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 – C_4 -Alkyl darstellen,

R₂₀ Wasserstoff ist,

R₂₁ Wasserstoff, Phenyl, C₁–C₁₈-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂–C₁₈-Alkyl; C₇–C₉-Phenylalkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₇–C₁₈-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₁₉ und R₂₀ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten Cyclohexylenring bilden,

R₂₂ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl darstellt,

R₂₃ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkanoyl, C₃–C₁₈-Alkenoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃–C₁₂-Alkanoyl; durch eine Di(C₁–C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂–C₁₂-Alkanoyl; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl,



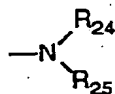
bedeutet,

R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₂-Alkyl darstellen,

R₂₆ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeutet,

R₂₇ C₁–C₁₂-Alkylen, C₂–C₈-Alkenylen, C₂–C₈-Alkyliden, C₇–C₁₂-Phenylalkyliden, C₅–C₈-Cycloalkylen oder Phenylen darstellt,

R₂₈ Hydroxy, C₁–C₁₂-Alkoxy oder



bedeutet,

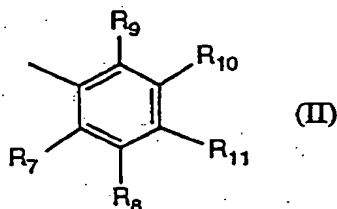
R₂₉ Sauerstoff oder –NH– darstellt,

R₃₀ C₁–C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist, und

s 1 oder 2 bedeutet.

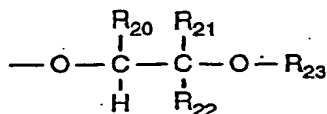
Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin, wenn n 1 ist,

R₁ Phenanthryl, Thienyl, Dibenzofuryl, unsubstituiertes oder mit C₁–C₄-Alkyl substituiertes Carbazolyl; oder Fluorenyl darstellt; oder R₁ einen Rest der Formel II



bedeutet,

R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, C₁–C₁₈-Alkyl, C₁–C₁₈-Alkoxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₃–C₄-Alkenyloxy, C₃–C₄-Alkinyloxy, Phenyl, Benzoyl, Benzoyloxy oder



darstellen,

R₁₁ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, C₁–C₁₈-Alkylthio, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉, R₁₀ oder R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist,

R₂₀ Wasserstoff bedeutet,

R₂₁ Wasserstoff, Phenyl oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellt, oder ferner die Reste R₂₀ und R₂₁ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten Cyclohexylenring bilden,

R₂₂ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeutet, und

R₂₃ Wasserstoff, C₁–C₁₂-Alkanoyl oder Benzoyl darstellt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin, wenn n 1 ist,

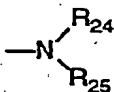
R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl darstellen, und

R₁₁ Wasserstoff, C₁–C₁₂-Alkyl, C₁–C₄-Alkylthio oder Phenyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉, R₁₀ oder R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin

R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₁₈-Alkoxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₁–C₁₈-Alkanoyloxy, C₁–C₁₈-Alkanoylamino, C₃–C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen; mit der Bedingung, daß wenn R₂ Wasserstoff oder Methyl ist, R₇ oder R₉ von Hydroxy oder C₁–C₂₅-Alkanoyloxy verschieden ist; oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₃ und R₄ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)_p–COR₁₅ oder (CH₂)_qOH darstellt, oder wenn R₃, R₅ und R₆ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel in bedeutet,

R₁₅ Hydroxy, C₁–C₁₂-Alkoxy oder



darstellt,

R₁₆ und R₁₇ Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden,

R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₂-Alkyl bedeutet,

p 1 oder 2 ist, und

q 2, 3, 4, 5 oder 6 darstellt.

Auch von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin mindestens zwei der Reste R₂, R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff sind.

Speziell von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin R₃ und R₅ Wasserstoff sind.

Ganz speziell von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin

R₂ C₁–C₄-Alkyl bedeutet,

R₃ Wasserstoff ist,

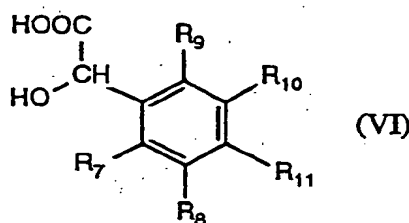
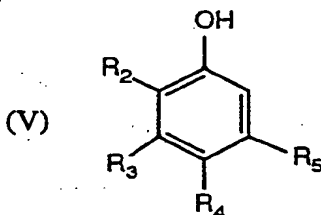
R₄ C₁–C₄-Alkyl darstellt, oder wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel III bedeutet,

R₅ Wasserstoff ist, und

R₁₆ und R₁₇ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

Beispielsweise wird ein Phenol der Formel V,



worin R₂, R₃, R₄ und R₅ die angegebenen Bedeutungen haben, mit einem am Phenylring substituierten Mandelsäure-Derivat der Formel VI, worin R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ die angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel

gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, worin R_6 Wasserstoff bedeutet, umgesetzt.

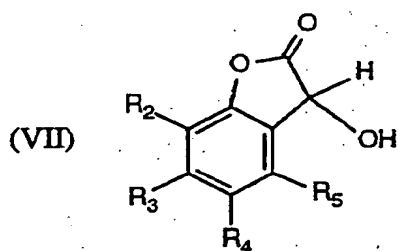
Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, worin $n = 2$, R_6 Wasserstoff und R_1 beispielsweise $-R_{12}-X-R_{13}-$ bedeutet, wobei R_{12} , R_{13} und X die angegebene Bedeutung haben, werden zwei Äquivalente Phenol der Formel V eingesetzt.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z. B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist, siehe insbesondere US-A-4 325 863, Beispiel 1, Kolonne 8, Zeilen 35–45.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I hat den Nachteil, daß am Phenylring substituierte Mandelsäuren, wie beispielsweise Verbindungen der Formel VI oder heterocyclische Mandelsäuren verwendet werden müssen. Von diesen sind jedoch nicht sehr viele in der Literatur bekannt und die bekannten Synthesen zur Herstellung von diesen Mandelsäuren sind relativ aufwendig.

Bevorzugt wird deshalb ein neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das auch Gegenstand einer Parallel-Patentanmeldung ist.

Beispielsweise wird eine Verbindung der Formel VII



worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel VIII, worin R_1 die angegebene Bedeutung hat, zu Verbindungen der Formel I umgesetzt.

Die Reaktionsbedingungen dieses neuen Verfahrens sind die folgenden:

Die Reaktion kann bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 70 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt wird die Reaktion im Siedebereich der eingesetzten Verbindung der Formel VIII durchgeführt.

Bevorzugt wird als Lösungsmittel die Verbindung der Formel VIII, die gleichzeitig den Reaktionspartner darstellt, verwendet.

Als Lösungsmittel können aber auch solche verwendet werden, die sich an der Reaktion nicht beteiligen, wie beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, Ether oder desaktivierte Aromaten.

Bevorzugte halogenierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Oktan und die kommerziell erhältlichen Isomeren-Fractionen wie beispielsweise Hexan-Fraktion, Siedebenzin oder Ligroin.

Bevorzugte Ether sind beispielsweise Dibutylether, Methyl-tert-butylether oder Diethylen glykoldimethylether.

Beispiele für desaktivierte Aromaten sind Nitrobenzol oder Pyridin.

Das Wasser, das bei der Reaktion entsteht, wird zweckmäßig kontinuierlich entfernt. Bevorzugt geschieht dies durch Zugabe eines Mittels, das Wasser absorbiert, wie beispielsweise Molekularsiebe. Ganz besonders bevorzugt wird das Wasser durch Destillation über einen Wasserabscheider kontinuierlich azeotrop entfernt.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I wird bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

Als Katalysatoren eignen sich Protonensäuren, Lewis-Säuren, Aluminiumsilikate, Ionenaustauscherharze, Zeolithe, natürlich vorkommende Schichtsilikate oder modifizierte Schichtsilikate.

Geeignete Protonensäuren sind beispielsweise Säuren von anorganischen oder organischen Salzen, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Carbonsäuren wie z. B. Essigsäure. Besonders bevorzugt ist die p-Toluolsulfonsäure.

Geeignete Lewis-Säuren sind beispielsweise Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Bortrifluorid-etherat. Zinntetrachlorid und Aluminiumchlorid sind speziell bevorzugt.

Geeignete Aluminiumsilikate sind beispielsweise solche, die in der Petrochemie weit verbreitet sind und auch als amorphe Aluminiumsilikate bezeichnet werden. Diese Verbindungen enthalten ca. 10–30% Siliciumoxid und 70–90% Aluminiumoxid. Ein besonders bevorzugtes Aluminiumsilikat ist HA-HPV® von Ketjen (Akzo).

Geeignete Ionenaustauscherharze sind beispielsweise Styrol-Divinylbenzol-Harze, die noch Sulfonsäuregruppen tragen, wie z. B. Amberlite 200® und Amberlyst® von Rohm und Haas oder Dowex 50® von Dow Chemicals; perfluorierte Ionenaustauscherharze, wie z. B. Nafion H® von DuPont; oder andere supersaure Ionenaustauscherharze wie von T. Yamaguchi, Applied Catalysis, 61, 1–25 (1990) oder M. Hino et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 851–852 beschrieben.

Geeignete Zeolithe sind beispielsweise solche, die in der Petrochemie als Cracking-Katalysatoren weit verbreitet sind und als kristalline Silicium-Aluminiumoxide mit unterschiedlicher Kristallstruktur bekannt sind. Besonders bevorzugt sind die Faujasite der Firma Union Carbide wie beispielsweise Zeolith X[®], Zeolith Y[®] und ultrastabiler Zeolith Y[®]; Zeolith Beta[®] und Zeolith ZSM-12[®] von der Firma Mobil Oil Co.; und Zeolith Morde-

nit[®] von der Firma Norton.

Geeignete natürlich vorkommende Schichtsilikate werden auch als "Saure Erden" bezeichnet und sind beispielsweise Bentonite oder Montmorillonite, die großtechnisch abgebaut, gemahlen, mit Mineralsäuren behandelt und kalziniert werden. Besonders geeignete natürlich vorkommende Schichtsilikate sind die Fulcat[®]-Typen der Firma Laporte Adsorbents Co., wie z. B. Fulcat 22A[®], Fulcat 22B[®], Fulcat 20[®], Fulcat 30[®] oder Fulcat 40[®]; oder die Fulmont[®]-Typen der Firma Laporte Adsorbents Co., wie z. B. Fulmont XMP-3[®] oder Fulmont XMP-4[®]. Ein speziell bevorzugter Katalysator für das bevorzugte Verfahren ist Fulcat 22B[®]. Die anderen Fulcat[®]-Typen und Fulmont[®]-Typen sind aber ebenfalls in diese bevorzugte Klasse einzuordnen, weil es nur geringfügige Unterschiede zwischen den einzelnen Typen gibt, wie beispielsweise in der Anzahl der sauren Zentren.

Modifizierte Schichtsilikate werden auch als "Pillared Clays" bezeichnet und leiten sich von den oben beschriebenen natürlich vorkommenden Schichtsilikaten ab, indem sie zwischen den Silicatschichten noch Oxide von beispielsweise Zirkon, Eisen, Zink, Nickel, Chrom, Cobalt oder Magnesium enthalten. Dieser Katalysator-Typ ist in der Literatur, wie z. B. von J. Clark et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1353—1354 beschrieben, weit verbreitet, wird aber nur von sehr wenigen Firmen hergestellt. Besonders bevorzugte modifizierte Schichtsilikate sind beispielsweise Envirocat EPZ-10[®], Envirocat EPZG[®] oder Envirocat EPIC[®] von der Firma Contract Chemicals.

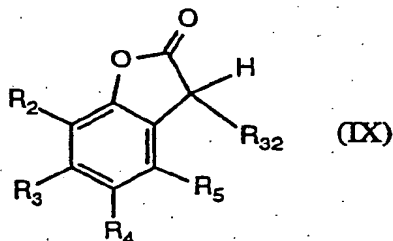
Bevorzugte Katalysatoren sind natürlich vorkommende Schichtsilikate oder modifizierte Schichtsilikate.

Speziell bevorzugt ist das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators, der ein Fulcat[®]-Typ bedeutet, durchgeführt wird.

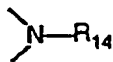
Der Katalysator wird zweckmäßig in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, im Falle eines besonders bevorzugten Fulcat[®]-Typ-Katalysators in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezüglich eingesetzter Verbindung der Formel VII, verwendet.

Von besonderem Interesse ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin, wenn n 1 ist, das molare Mengenverhältnis der Verbindung der Formel VII zur Verbindung der Formel VIII 1 : 1 bis 1 : 20 beträgt, und wenn n 2 ist, das molare Mengenverhältnis der Verbindung der Formel VII zur Verbindung der Formel VIII 3 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

Die Verbindungen der Formel VII können vor der Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VIII einem zusätzlichen Reaktionsschritt unterworfen werden, indem die Hydroxygruppe in der Verbindung der Formel VII durch Halogen substituiert oder mit einer Abgangsgruppe aktiviert wird. Die Umsetzung zu den Verbindungen der Formel IX



worin R₃₂ Halogen oder —OR'₃₂ bedeutet, und R'₃₂ beispielsweise C₁—C₂₅-Alkanoyl, C₃—C₂₅-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



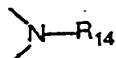
unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkanoyl; C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl; Naphtoyl oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Naphtoyl; C₁—C₂₅-Alkansulfonyl, durch Fluor substituiertes C₁—C₂₅-Alkansulfonyl; Phenylsulfonyl oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Phenylsulfonyl darstellt, erfolgt nach allgemein bekannten Substitutionsmethoden, z. B. Organikum 1986, Seite 186—191; oder Veresterungsmethoden, z. B. Organikum 1986, Seite 402—408.

Halogen bedeutet beispielsweise Chlor, Brom oder Iod. Bevorzugt ist Chlor.

Alkanoyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Eicosanoyl oder Docosanoyl. R₃₂ als Alkanoyl hat vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere 2 bis 12, z. B. 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt ist Acetyl.

Alkenoyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyl, 2-Butenoyl, 3-Butenoyl, Isobutenoyl, n-2,4-Pentadienoyl, 3-Methyl-2-butenoyl, n-2-Octenoyl, n-2-Dodecenoyl, iso-Dodecenoyl, Oleoyl, n-2-Octadecenoyl oder n-4-Octadecenoyl. Bevorzugt ist Alkenoyl mit 3

bis 18, insbesondere 3 bis 12, z. B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.
Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl bedeutet beispielsweise $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CO}-$,
 $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$,
 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$ oder
 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-$.

C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cycloheptylcarbonyl oder Cyclooctylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl ist bevorzugt.

Durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen trägt, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyl, 2,3-Dimethylbenzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl, 2,5-Dimethylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 3,4-Dimethylbenzoyl, 3,5-Dimethylbenzoyl, 2-Methyl-6-ethylbenzoyl, 4-tert-Butylbenzoyl, 2-Ethylbenzoyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyl oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyl. Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

Durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Naphtoyl, das 1-Naphtoyl oder 2-Naphtoyl bedeutet und das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Methyl-naphtoyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Ethyl-naphtoyl, 4-tert-Butyl-naphtoyl oder 6-tert-Butyl-naphtoyl. Besonders bevorzugte Substituenten sind C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl.

C_1-C_{25} -Alkansulfonyl bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methansulfonyl, Ethansulfonyl, Propansulfonyl, Butansulfonyl, Pentansulfonyl, Hexansulfonyl, Heptansulfonyl, Oktansulfonyl, Nonansulfonyl oder Docosansulfonyl. Bevorzugt ist Alkansulfonyl mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, z. B. 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt ist Methansulfonyl.

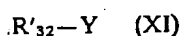
Durch Fluor substituiertes C_1-C_{25} -Alkansulfonyl bedeutet beispielsweise Trifluormethansulfonyl.

Durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Phenylsulfonyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen trägt, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenylsulfonyl, p-Ethylphenylsulfonyl, p-Propylphenylsulfonyl oder p-Butylphenylsulfonyl. Bevorzugte Substituenten sind C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl. Besonders bevorzugt ist p-Methylphenylsulfonyl.

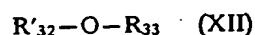
So liefert beispielsweise die Umsetzung von Verbindungen der Formel VII mit einer Halogenwasserstoffsäure, einem Halogenid einer Schwefel-Sauerstoffsäure, einem Halogenid der Phosphorsäure, einem Halogenid der phosphorigen Säure, einer Säure der Formel X,



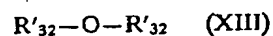
einem Säurehalogenid der Formel XI,



einem Ester der Formel XII



einem symmetrischen oder unsymmetrischen Anhydrid der Formel XIII



oder einem Isocyanat der Formel XIV



worin

R'_{32} in Formel XIII verschieden oder gleich sein kann,

Y Fluor, Chlor, Brom oder Iod darstellt,

R_{33} C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, und

R_{34} C_1-C_{25} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl darstellt, die Verbindungen der Formel IX in guten Ausbeuten.

Geeignete Halogenwasserstoffsäuren sind beispielsweise Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure. Salzsäure ist bevorzugt.

Geeignete Halogenide einer Schwefel-Sauerstoffsäure sind beispielsweise Thionylchlorid, Sulfurylchlorid oder Thionylbromid. Thionylchlorid ist bevorzugt.

Geeignete Halogenide der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure sind beispielsweise Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphortriiodid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentafluorid. Besonders bevorzugt ist Phosphoroxychlorid.

Eine bevorzugte Bedeutung von Y ist Chlor.

Bevorzugte Abgangsgruppen sind beispielsweise Carboxylate wie z. B. Acetate; Alkansulfonate wie z. B. Mesylate; oder Arylsulfonate wie z. B. Tosylate.

In diesem Reaktionsschritt wird bevorzugt ein Halogenid einer Schwefel-Wasserstoffsäure, wie beispielsweise Thionylchlorid; ein Säurehalogenid der Formel XI; ein Ester der Formel XII; oder ein symmetrisches Anhydrid der Formel XIII verwendet.

Wird ein Halogenid einer Schwefel-Wasserstoffsäure wie beispielsweise Thionylchlorid verwendet, wird die Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VII bevorzugt ohne Lösungsmittel und bei einer Temperatur von 0 bis 40°C, insbesondere Raumtemperatur durchgeführt. Das Thionylchlorid wird zweckmäßig in einem 2- bis 10fachen, insbesondere 2- bis 6fachen Überschuß bezüglich eingesetzter Verbindung der Formel VII verwendet. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Katalysators wie beispielsweise Dimethylformamid durchgeführt werden.

Wird eine Säure der Formel X ($R'_{32}-OH$) verwendet, wird die Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VII bevorzugt in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan, Dioxan, Diethylether oder Tetrahydrofuran, und in Gegenwart eines Reagens, das Wasser physikalisch oder chemisch bindet, wie beispielsweise Molekularsieb oder Dicyclohexylcarbodiimid, durchgeführt.

Wird ein Säurehalogenid der Formel XI ($R'_{32}-Y$) verwendet, worin Y bevorzugt Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, bedeutet, wird die Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VII bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels und einer Base durchgeführt.

Die Base kann in unterschiedlichen Mengen eingesetzt werden, von katalytischen über stöchiometrische Mengen bis hin zu mehrfachem molarem Überschuß bezüglich der Verbindung der Formel VII. Der beispielsweise bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff wird gegebenenfalls durch die Base in Chlorid überführt, das durch Filtration und/oder Waschen mit einer geeigneten wäßrigen oder festen Phase entfernt werden kann; dabei kann auch ein zweites, nicht mit Wasser mischbares Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Reinigung des Produktes erfolgt zweckmäßig durch Umkristallisation des Rückstandes der eingeeengten oder zur Trockne eingedampften organischen Phase.

Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion sind u. a. Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Toluol, Xylol, Hexan, Pentan oder weitere Petroletherfraktionen), halogenierte Kohlenwasserstoffe (beispielsweise Di- oder Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan), Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether oder Tetrahydrofuran), ferner Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

Geeignete Basen sind u. a. tertiäre Amine, z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin; Pyridine; Hydride (z. B. Lithium-, Natrium-, Kaliumhydrid) oder Alkoholate (z. B. Natriummethylat).

Wird ein Ester der Formel XII ($R'_{32}-O-R_{33}$) verwendet, worin R_{33} bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl bedeutet, wird die Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VII bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels, das mit Alkoholen azeotrope Gemische bildet, durchgeführt. Der bei der Reaktion entstehende Alkohol ($R_{33}-OH$) kann zweckmäßig kontinuierlich abdestilliert werden.

Geeignete mit Alkoholen azeotrop siedende Lösungsmittel beteiligen sich nicht an der Umsetzung und sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclohexan; Aromaten wie z. B. Benzol oder Toluol; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. 1,2-Dichlorethan; oder Äther wie z. B. Methyl-tert-butylether.

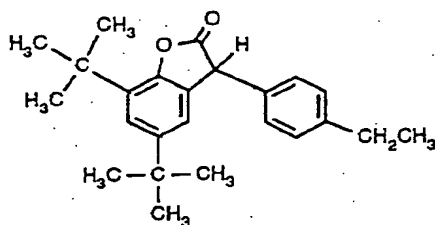
Die Reaktion kann durch Zusatz einer geringen Menge einer Protonensäure wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure; sowie einer Lewis-Säure wie beispielsweise Bortrifluorid-etherat oder Aluminiumchlorid katalysiert werden.

Wird ein symmetrisches Anhydrid der Formel XIII ($R'_{32}-O-R'_{32}$) verwendet, worin R'_{32} bevorzugt C_2-C_6 -Alkanoyl, insbesondere Acetyl, bedeutet, wird die Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VII bevorzugt ohne Zugabe eines weiteren Lösungsmittels und bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, z. B. Siedetemperatur des Anhydrids der Formel XIII, insbesondere 60 bis 180°C, durchgeführt.

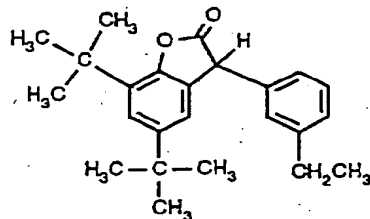
Wird ein Isocyanat der Formel XIV ($R_{34}-N=C=O$) verwendet, wird die Umsetzung der Formel VII bevorzugt ohne Zugabe eines weiteren Lösungsmittels und bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, z. B. Siedetemperatur des Isocyanats der Formel XIV, insbesondere 60 bis 180°C, durchgeführt.

Die Umsetzung mit einem Isocyanat wird ebenfalls bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bevorzugte Katalysatoren entsprechen denjenigen, wie sie bereits für die Umsetzung des Alkohols der Formel VII mit der Verbindung der Formel VIII oben erwähnt werden.

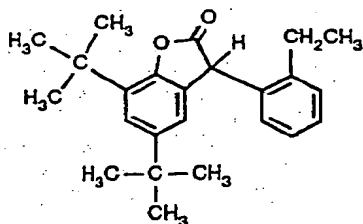
Bei diesem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, worin R_6 Wasserstoff bedeutet, können mit den Verbindungen der Formel VIII, die auch bei anderen bekannten elektrophilen Substitutionsreaktionen Isomerengemische liefern, ebenfalls Isomerengemische von Verbindungen der Formel I entstehen. Die relative Isomerenverteilung richtet sich nach den allgemein bekannten Grundregeln der organischen Chemie für elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen.



(105)



(105A)



(105B)

Wie in Beispiel 4 beschrieben, wird beispielsweise ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Ethylbenzol, sowie Fulcat 22B als Katalysator, 59,2% des para-Isomeren (Verbindung (105), Tabelle 1), 10,8% des meta-Isomeren (Verbindung (105A)) und 21,1% des ortho-Isomeren (Verbindung (105B)) erhalten.

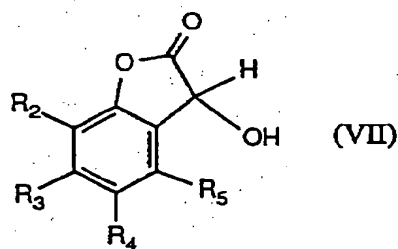
Die Isomeren können durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie an beispielsweise Kieselgel gereinigt werden. Als Stabilisatoren für organische Materialien werden bevorzugt die Isomerengemische eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen.

Die Verbindungen der Formel VIII sind bekannt und zum größten Teil käuflich oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

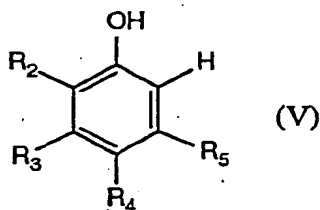
Die Verbindungen der Formel VII, sind z. T. in der Literatur bekannt und wurden beispielsweise in Beilstein 18, 17 und Beilstein E III/IV 18, 154—166 erwähnt oder von Th. Kappe et al., Monatshefte für Chemie 99, 990 (1968); J. Morvan et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, 583; L. F. Clarke et al., J. Org. Chem 57, 362 (1992); M. Julia et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 2175 oder H. Sterk et al., Monatshefte für Chemie 99, 2223 (1968) beschrieben. Neue Verbindungen der Formel VII können in Analogie zu diesen Literaturstellen hergestellt werden.

Bevorzugt wird jedoch ein neues Verfahren, das Gegenstand einer Parallel-Patentanmeldung ist, zur Herstellung von Verbindungen der Formel VII



(VII)

worin die allgemeinen Symbole wie in Formel I definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Äquivalent Phenol der Formel V



worin die allgemeinen Symbole wie in den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I definiert sind, mit 0,8 bis 2,0 Äquivalent, insbesondere 0,8 bis 1,2 Äquivalent Glyoxylsäure umgesetzt wird.

Die Glyoxylsäure kann entweder kristallin oder vorteilhaft in Form der handelsüblichen wäßrigen Lösung, in der Regel 40 bis 60% wäßrigen Lösung, eingesetzt werden.

Das in der Glyoxylsäure vorhandene Wasser sowie das Reaktionswasser wird während der Umsetzung abdestilliert. Dabei wird vorteilhaft ein mit Wasser azeotrop siedendes Lösungsmittel verwendet.

Geeignete mit Wasser azeotrop siedende Lösungsmittel beteiligen sich nicht an der Umsetzung und sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclohexan; Aromaten wie z. B. Benzol oder Toluol; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. 1,2-Dichlorethan; oder Äther wie z. B. Methyl-tert-butylether.

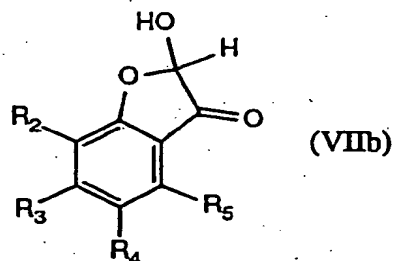
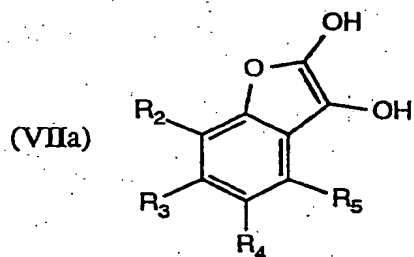
Wird die Umsetzung des Phenols der Formel V mit Glyoxylsäure ohne Lösungsmittel zu den Verbindungen der Formel VII in der Schmelze durchgeführt, wird das Reaktionswasser zweckmäßig bei Normaldruck, insbesondere vorteilhaft unter leichtem Vakuum, abdestilliert.

Die Reaktion wird bevorzugt bei erhöhter Temperatur, insbesondere in einem Temperaturbereich von 60 bis 120°C, durchgeführt. Ein speziell bevorzugter Temperaturbereich ist 60 bis 90°C.

Die Reaktion kann durch Zusatz einer geringen Menge einer Protonensäure wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure; sowie einer Lewis-Säure wie beispielsweise Bortrifluorid-etherat oder Aluminiumchlorid katalysiert werden.

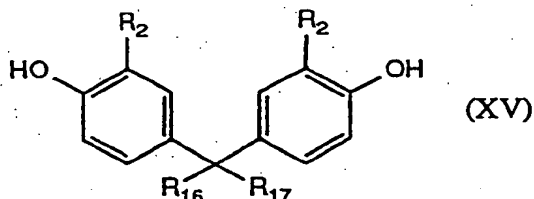
Die Menge an Katalysator beträgt 0,01 bis 5 Mol-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Mol-%, bezüglich eingesetztem Phenol der Formel V.

Die Verbindungen der Formel VII können, wie von H. Sterk et al., Monatshefte für Chemie 99, 2223 (1968) beschrieben, zum Teil in ihren tautomeren Formen der Formel VIIa oder Formel VIIb



vorliegen. Im Rahmen dieser Anmeldung ist die Formel VII in allen Fällen so zu verstehen, daß sie auch die beiden obigen tautomeren Formeln VIIa und VIIb mitumfassen.

Die Phenole der Formel V sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden. Bisphenolverbindungen der Formel XV



können gemäß Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/1c, 1030, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I, worin R₆ Wasserstoff bedeutet, können auch in einem sogenannten Ein-Topf-Verfahren ausgehend von den Phenolen der Formel V hergestellt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Äquivalent Phenol der Formel V mit 0,8 bis 2,0 Äquivalent Glyoxylsäure zu einer Verbindung der Formel VII umgesetzt wird, und diese anschließend ohne Isolierung mit einer Verbindung der Formel VIII zur Reaktion gebracht wird.

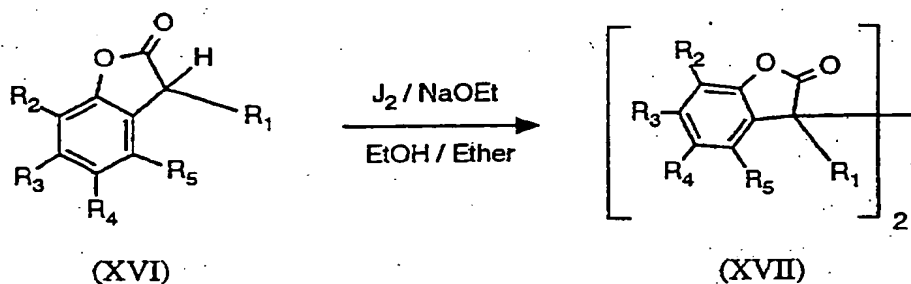
Die Definitionen der allgemeinen Symbole in den Verbindungen der Formeln V und VIII für das Ein-Topf-Verfahren sind die gleichen wie für die vorgängig diskutierten Einzelschritte.

Die bevorzugten Reaktionsparameter des Ein-Topf-Verfahrens entsprechen den Bevorzugungen für die zwei

Einzelschritte, die bereits ausführlich diskutiert wurden.

Die beim Ein-Topf-Verfahren zuerst gebildeten 3-Hydroxy-3H-benzofuran-2-one der Formel VII können vor der weiteren Umsetzung mit einer Verbindung der Formel VIII einem zusätzlichen Reaktionsschritt unterworfen werden, indem die Hydroxygruppe, wie oben ausführlich beschrieben, durch Halogen substituiert oder mit einer Abgangsgruppe aktiviert wird.

Ein speziell bevorzugtes Ein-Topf-Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Verbindung der Formel V von der eingesetzten Verbindung der Formel VIII verschieden ist.



Die Dimerisierung der Verbindungen der Formel XVI zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R_6 einen Rest der Formel IV ist [Verbindungen der Formel XVII] erfolgt durch Oxidation mit beispielsweise Jod unter basischen Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Als Base eignet sich besonders Natriummethylat, als Lösungsmittel Ethanol und Diethylether.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z. B. C₅—C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylengruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanat-

ten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z. B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophonharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z. B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z. B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wäßrige Emulsionen.

30. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher auch Zusammensetzungen enthaltend ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenen organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel I.

Bevorzugte organische Materialien sind natürliche, halbsynthetische oder synthetische Polymere.

Besonders bevorzugte organische Materialien sind synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt sind Polyacetale oder Polyolefine, z. B. Polypropylen oder Polyethylen.

Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen thermischen und oxidativen Abbau, vor allem bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind daher hervorragend als Verarbeitungsstabilisatoren einzusetzen.

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel I dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,0005 bis 5%, insbesondere 0,001 bis 2%, beispielsweise 0,01 bis 2%, zugesetzt, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden organischen Materials.

Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z. B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1, 1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-

zyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.

1.12. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureamid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

1.14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

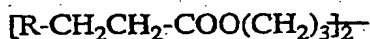
1.15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

1.17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300,



mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy 5'-2H benzotriazol-2-yl-phenyl.

- 2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
- 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
- 2.4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylidithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.
- 2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
- 2.7. Oxalsäureamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
- 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacin-säure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.
4. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyl-oxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.
5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.
6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.
7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.
8. Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.
 10. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können insbesondere zusammen mit phenolischen Antioxidantien, Lichtschutzmittel oder/und Verarbeitungsstabilisatoren eingesetzt werden.

Speziell bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zusammen mit phenolischen Antioxidantien eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise neben Verbindungen der Formel I phenolische Antioxidantien, insbesondere solche, wie sie in den obigen Punkten 1.1 bis 1.17 aufgelistet sind.

Andere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten neben den Verbindungen der Formel I mindestens eine Verbindung vom Typ der organischen Phosphite oder Phosphonite.

Die Einarbeitung der Verbindungen der Formel I sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das polymere, organische Material erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Auflösen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere, organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die Verbindungen der Formel I können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel I können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

In diesem Zusammenhang ist der überraschende Befund hervorzuheben, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bei der Herstellung von beispielsweise Polyurethanschäumen die Kernverfärbung, insbesondere das sogenannte "pinking" unterdrücken.

Die Verbindungen der Formel I können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.

Die Verbindungen der Formel I können auch auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z. B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so daß sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z. B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.

Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z. B. vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der Formel I zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z. B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesem mindestens eine Verbindung der Formel I einverleibt oder auf dieses aufbringt.

Wie bereits hervorgehoben, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders vorteilhaft als Stabilisatoren in Polyolefinen eingesetzt, vor allem als Thermostabilisatoren. Ausgezeichnete Stabilisierung wird z. B. dann erhalten, wenn man sie in Kombination mit organischen Phosphiten oder Phosphoniten einsetzt. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen den Vorteil auf, daß sie bereits in außerordentlich geringen Mengen wirksam sind. Sie werden z. B. in Mengen von 0,0001 bis 0,050, insbesondere 0,0001 bis 0,015 Gew.-% bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Das organische Phosphit oder Phosphonit wird zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 2, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Als organische Phosphite bzw. Phosphonite werden vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in DE-A-42 02 276 beschrieben sind. Siehe dort insbesondere die Patentansprüche, die Beispiele sowie die Seiten 5, letzter Absatz bis Seite 8. Besonders zweckmäßige Phosphite und Phosphonite sind auch Punkt 4 der obigen Auflistung von Costabilisatoren zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I erzeugen bei der Einarbeitung in Polyolefine z. Teil eine leichte Gelbfärbung des Polyolefins. Eine Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I mit Phosphiten oder Phosphoniten bewirkt, daß die Gelbfärbung des Polyolefins weitgehend unterdrückt werden kann.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend eine funktionelle Flüssigkeit, bevorzugt aus der Reihe der Schmierstoffe, der Hydraulikflüssigkeiten und der Metallbearbeitungsflüssigkeiten sowie Kraftstoffe zum Antrieb von Motoren des Typs 4-Takt-Otto-, 2-Takt-, Diesel-, Wankel- sowie Orbital und mindestens eine Verbindung der Formel I.

Besonders bevorzugt als Schmierstoff sind die Mineralöle, die synthetischen Öle oder Mischungen davon.

Als funktionelle Flüssigkeiten aus der Reihe der Schmierstoffe, der Hydraulikflüssigkeiten und der Metallbearbeitungsflüssigkeiten kommen die an sich bekannten Produkte zum Einsatz.

Die in Frage kommenden Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten sind dem Fachmann geläufig und z. B. in Dieter Klamann "Schmierstoffe und verwandte Produkte", Verlag Chemie, Weinheim, 1982, in Schewe-Kobek,

"Das Schmiermittel-Taschenbuch", Dr. Alfred Hühig-Verlag, Heidelberg, 1974, oder in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Band 13, Seiten 85—94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

Beispiele hierfür sind Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten auf Mineralöl-Basis oder synthetische Schmierstoffe oder Hydraulikflüssigkeiten, insbesondere solche, die Carbonsäure-Esterderivate darstellen und bei Temperaturen von 200°C und höher verwendet werden.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis eines Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z. B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Trimethylolpropan-tripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Pentaerythrittricaprylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon.

Besonders geeignet sind neben Mineralölen z. B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind gut in Schmierstoffen löslich und deshalb als Zusätze zu Schmierstoffen besonders geeignet und es ist auf ihre überraschend gute antioxidative und antikorrosive Wirkung hinzuweisen.

Beispielsweise in Schmierstoffen für Verbrennungsmotoren, wie z. B. in Verbrennungsmotoren nach dem Otto-Prinzip, vermögen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ihre überraschenden Eigenschaften zu entfalten. So verhindern dabei die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in Schmierölen die Bildung von Ablagerungen (Schlamm) oder reduzieren diese in überraschendem Maße.

Es ist auch möglich, sogenannte Masterbatches herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I wirken schon in sehr geringen Mengen als Additive in Schmierstoffen. Sie werden den Schmierstoffen zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Schmierstoff, beigemischt.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze, Reibungsverbesserer und Antiverschleiß-Additive.

Beispielsweise ist eine Reihe solcher Verbindungen obiger Auflistung "1. Antioxidantien", insbesondere Punkte 1.1 bis 1.17 zu entnehmen. Zusätzlich sind weitere Additive beispielhaft zu nennen:

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder der Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z. B. für Kupfer, sind:

a) Benztriazole und deren Derivate, z. B. 4- oder 5-Alkylbenztriazole (z. B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenztriazol, 5,5'-Methylenbis-benztriazol; Mannich-Basen von Benztriazol oder Tolutriazol wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-tolutriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benztriazol; Alkoxyalkylbenztriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benztriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benztriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.

b) 1,2,4-Triazole und deren Derivate, z. B. 3-Alkyl (oder Aryl)-1,2,4-Triazole, Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; acylierte 3-Amimo-1,2,4-triazole.

c) Imidazolderivate, z. B. 4,4'-Methylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol, Bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]carbinol-octylether.

- d) Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen, z. B. 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Di-mercapto-1,3,4-thiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di(2-ethylhexyl)amino-methyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
 e) Aminoverbindungen, z. B. Salicyliden-propylendiamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

5 Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsäuren und Anhydride, z. B. Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsäuren, ferner N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydride, z. B. Dodecenylnbernsteinsäure-anhydrid, 2-Carboxymethyl-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Aminsäuren.
 b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.:
 I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Aminsäuren von organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.
 II. Heterocyclische Verbindungen, z. B.:
 substituierte Imidazoline und Oxazoline, 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.
 c) Phosphorhaltige Verbindungen, z. B.:
 Aminsäuren von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.
 d) Schwefelhaltige Verbindungen, z. B.:
 Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate, Alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulfocarbonsäuren und deren Salze.
 e) Glycerinderivate, z. B.:
 Glycerin-monooleat, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glycerine, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerine, 2-Carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerine.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele für Stockpunkterniedriger sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

35 Beispiele für Disoergiermittel/Tenside sind:

Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleißschutz-Additive sind:

40 Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte Olefine und pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithiophosphate, alkylierte Triphenylphosphate, Tritolylphosphat, Tricresylphosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldi- und tri-sulfide, Aminsäuren von Mono- und Dialkylphosphaten, Aminsäuren der Methylphosphonsäure, Diethanolaminomethyltolyltriazol, Di(2-ethylhexyl)aminomethyltolyltriazol, Derivate des 2,5-Di-mercapto-1,3,4-thiadiazols, 3-[(Bis-isopropoxy-phosphinothioyl)thio]-propionsäure-ethylester, 45 Triphenylthiophosphat (Triphenylphosphorothioat), Tris-(alkylphenyl)phosphorothioate und deren Gemische (z. B. Tris(isononylphenyl)phosphorothioat), Diphenyl-monononylphenyl-phosphorothioat, Isobutylphenyl-diphenylphosphorothioat, Dodecylaminsalz des 3-Hydroxy-1,3-thiaphosphetan-3-oxids, Trithiophosphorsäure-5,5,5-tris[isooctylacetat-(2)], Derivate von 2-Mercaptobenzthiazol wie 1-[N,N-Bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-2-mercapto-1H-1,3-benzthiazol, Ethoxycarbonyl-5-octyl-dithiocarbamat.

50 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

55 Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit p-Xylol, sowie Fulcat 22B als Katalysator

60 a) Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2)

Eine Mischung von 212,5 g (1,00 Mol) 2,4-Di-tert-butyl-phenol (97%ig), 163,0 g (1,10 Mol) 50% wäßrige Glyoxylsäure und 0,5 g (2,6 mMol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 300 ml 1,2-Dichlorethan wird unter Stickstoffatmosphäre während 3,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Vakuumrotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in 800 ml Hexan aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden im Scheidetrichter abgetrennt und mit 300 ml Hexan nachextrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand liefert 262,3 g (~100%) des analytisch reinen

5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-ons in Form eines dicken, gelblichen Harzes (Verbindung (201), Tabelle 2).

In Analogie zu Beispiel 1a werden aus den entsprechenden Phenolen wie beispielsweise 2-tert-Butyl-4-methylphenol, 4-tert-Butyl-2-methylphenol, 2,4-Dicyclohexylphenol, 2-(Hexadec-2-yl)-4-methylphenol, 3-[3-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure, 2,4-Di(α,α -dimethylbenzyl)phenol und 4-Methyl-2-(1,1,3,3-tetramethylbut-1-yl)phenol mit Glyoxylsäure die Verbindungen (202), (203), (204), (205), (209), (210) und (211) hergestellt. Zur Herstellung der Verbindung (207) werden ausgehend vom 1,1-Bis-(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan zwei Äquivalente Glyoxylsäure eingesetzt.

b) Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1)

Eine Lösung von 262,3 g (1,00 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) in 500 ml (4,05 Mol) p-Xylol wird mit 40 g Fulcat 22B versetzt und während 1,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige p-Xylol am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus 400 ml Methanol liefert 280,6 g (80%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 93–97°C (Verbindung (101), Tabelle 1).

Beispiel 2

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1) ausgehend von 3-Acetoxy-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (206), Tabelle 2) mit p-Xylol, sowie Fulcat 22B als Katalysator

a) Herstellung von 3-Acetoxy-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (206), Tabelle 2)

Eine Mischung von 21,2 g (0,10 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol (97%ig), 16,3 g (0,11 Mol) 50% wäßrige Glyoxylsäure und 0,05 g (0,26 mMol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 30 ml 1,2-Dichlorethan wird unter Stickstoffatmosphäre während 3,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird mit 9,9 ml (0,105 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt und während 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 100 ml tert-Butylmethylether verdünnt und nacheinander mit Wasser und verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden abgetrennt und mit 50 ml tert-Butylmethylether nachextrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 2 : 1 liefert 28,0 g (92%) 3-Acetoxy-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on als dickes, rötliches Harz (Verbindung (206), Tabelle 2).

b) Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1)

Eine Lösung von 15,3 (50,0 mMol) 3-Acetoxy-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (206), Tabelle 2, Beispiel 2a) in 25 ml (0,20 Mol) p-Xylol wird mit 1,0 g Fulcat 22B versetzt und während 17 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige p-Xylol am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus 20 ml Methanol liefert 10,5 g (60%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,5-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 93–97°C (Verbindung (101), Tabelle 1).

Beispiel 3: Herstellung von 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit o-Xylol, sowie Fulcat 22B als Katalysator.

Eine Lösung von 262,3 g (1,00 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) in 500 ml (4,05 Mol) o-Xylol wird mit 40 g Fulcat 22B versetzt und während 1,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige o-Xylol am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus 500 ml Methanol liefert 244 g (69%) 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, Smp. 130–132°C (Verbindung (103), Tabelle 1), welche noch ca. 1,3% des Strukturisomeren [3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, Verbindung (103A)] enthält. Aus der Mutterlauge werden weitere 42,4 g Produkt gewonnen, welches aufgrund einer GC-MS-Analyse aus 12,3% der Verbindung (103) und 87,7% der isomeren Verbindung (103A) besteht.

Beispiel 4

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Ethylbenzol, sowie Fulcat 22B als Katalysator

Eine Lösung von 262,3 g (1,00 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) in 500 ml (4,08 Mol) Ethylbenzol wird mit 40 g Fulcat 22B versetzt und während 1,5 Stunden

am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige Ethylbenzol am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Aufgrund einer GC-MS-Analyse liefert der Rückstand ein Gemisch von 59,2% des para-Isomeren (Verbindung (105), Tabelle 1), 10,8% des meta-Isomeren (Verbindung (105A) und 21,1% des ortho-Isomeren (Verbindung (105B)). Kristallisation des Rückstandes aus 400 ml Methanol liefert 163,8 g (47%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (105), Tabelle 1) (para-Isomeres), welches noch 5,6% meta-Isomeres (5,7-Di-tert-butyl-3-(3-ethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (105A)) und 1,3% ortho-Isomeres 5,7-Di-tert-butyl-3-(2-ethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (105B)) enthält. Durch nochmalige Kristallisation aus Methanol kann das praktisch reine para-Isomere (Verbindung (105), Tabelle 1), Smp. 127–132°C, erhalten werden.

In Analogie zu Beispiel 4 werden aus 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) und den entsprechenden Aromaten wie beispielsweise m-Xylol, Isopropylbenzol (Cumol), tert-Butylbenzol, Biphenyl, Thiophen, p-Xylol, Dibenzofuran, Phenanthren und Diphenylether die Verbindungen (102), (106), (107), (114), (115), (116), (117), (118) und (119) hergestellt. Zur Herstellung der Verbindung (119) werden ausgehend vom Diphenylether zwei Äquivalente 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on eingesetzt.

Beispiel 5

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (111), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Pentamethylbenzol, sowie Zinntetrachlorid als Katalysator.

Eine Lösung von 19,7 g (75,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) in 50 ml 1,2-Dichlorethan wird mit 11,5 g (77,5 mMol) Pentamethylbenzol und 10 ml (85,0 mMol) Zinntetrachlorid versetzt und anschließend während einer Stunde am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol liefert 26,3 g (89%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 185–190°C (Verbindung (111), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 5 werden aus 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) und den entsprechenden Aromaten wie beispielsweise n-Dodecylbenzol und 1,2,3-Trime-thylbenzol die Verbindungen (109) und (110) hergestellt.

Beispiel 6

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-methylthiophenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (108), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Thioanisol, sowie Aluminiumtrichlorid als Katalysator.

Eine Lösung von 26,2 g (0,10 Mol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) in 25 ml (0,21 Mol) Thioanisol wird zu einer Lösung von 14,7 g (0,11 Mol) Aluminiumchlorid in 15 ml (0,13 Mol) Thioanisol bei 35–40°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 30 Minuten bei 30°C und 2 Stunden bei 80°C gerührt. Dann wird abgekühlt, vorsichtig mit ca. 50 ml Wasser und mit so viel konzentrierter Salzsäure und Methylenchlorid versetzt, bis ein homogenes zweiphasiges Gemisch entsteht. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 5%iger Salzsäure und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus 100 ml Ethanol liefert 6,7 g (18%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-methylthiophenyl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 125–131°C (Verbindung (108), Tabelle 1).

Beispiel 7

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-methylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (104), Tabelle 1) ausgehend von 2,4-Di-tert-butylphenol ohne Isolierung von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Glyoxylsäure und Toluol, sowie Fulcat 22B als Katalysator.

Ein Gemisch von 21,2 g (0,10 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol (97%ig), 16,3 g (0,11 Mol) 50% wäßrige Glyoxylsäure, 2,0 g Fulcat 22B und 50 ml Toluol wird unter einer Stickstoffatmosphäre während 8 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige Toluol am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus 40 ml Ethanol liefert 14,2 g (42%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-methylphenyl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 130–133°C (Verbindung (104), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 7 wird ausgehend von 2-tert-Butyl-4-methylphenol anstelle von 2,4-Di-tert-butylphenol die Verbindung (112) hergestellt.

Beispiel 8

Herstellung von 4,4'-Di-(5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on-3-yl)-N-methyl-diphenylamin (Verbindung (113), Tabelle 1) ausgehend von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit

N-Methyl-diphenylamin, sowie p-Toluolsulfonsäure als Katalysator

Zu einer siedenden Lösung von 9,20 g (50,0 mMol) N-Methyl-diphenylamin und 0,20 g p-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 50 ml Ligroin (Alkangemisch mit Siedebereich 140–160°C) wird während 2 Stunden 30,2 g (115,0 mMol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2, Beispiel 1a) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend während 4 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Zweimalige Kristallisation des Rückstandes aus Isopropanol/Wasser = 9 : 1 liefert 18,9 g (56%) 4,4'-Di-(5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on-3-yl)-N-methyl-diphenylamin, Smp. 135–145°C (Verbindung (113), Tabelle 1).

Beispiel 9

Herstellung von 7-tert-Butyl-5-methyl-3-(9-methyl-9H-carbazol-3-yl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (120), Tabelle 1) ausgehend von 7-tert-Butyl-3-hydroxy-5-methyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (202), Tabelle 2) mit N-Methylcarbazol und n-Octan, sowie Fulcat 22B als Katalysator

Ein Gemisch von 2,2 g (10,0 mMol) 7-tert-Butyl-3-hydroxy-5-methyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (202), Beispiel 1a, Tabelle 2), 1,8 g (10,0 mMol) N-Methylcarbazol und 0,2 g Fulcat 22B und 20 ml n-Octan wird unter einer Stickstoffatmosphäre während 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Fulcat 22B-Katalysator wird anschließend abfiltriert und das überschüssige n-Octan am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 1 : 2 bis 1 : 1 und anschließende Kristallisation der reinen Fraktionen aus Methanol liefert 0,70 g (10%) 7-tert-Butyl-5-methyl-3-(9-methyl-9H-carbazol-3-yl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 84–90°C (Verbindung (120), Tabelle 1). Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Carbazolring enthalten.

Beispiel 10

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(9H-fluoren-3-yl)-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (121), Tabelle 1) ausgehend von 2,4-Di-tert-butyl-phenol ohne Isolierung von 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (201), Tabelle 2) mit Glyoxylsäure und Fluoren, sowie p-Toluolsulfonsäure und Fulcat 22B als Katalysator

Ein Gemisch von 15,9 g (75 mMol) 2,4-Di-tert-butylphenol (97%ig), 12,2 g (82 mMol) 50% wäßrige Glyoxylsäure, 40 mg (0,20 mMol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 25 ml 1,2-Dichlorethan wird unter einer Stickstoffatmosphäre während 3,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 30 ml n-Octan gelöst und mit 12,5 g (75 mMol) Fluoren und 3 g Fulcat 22B versetzt. Diese Mischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre während 3,5 Stunden am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, filtriert und das Filtrat am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 2 : 1 und anschließende Kristallisation der reinen Fraktionen aus Methanol liefert 5,28 g (17%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(9H-fluoren-3-yl)-3H-benzofuran-2-on, Smp. 140–153°C (Verbindung (121), Tabelle 1). Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Fluorenring enthalten.

Beispiel 11

Herstellung eines ca. 5,7 : 1 Isomerengemisches von 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103), Tabelle 1) und 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103A)) ausgehend von 2,4-Di-tert-butylphenol mit Glyoxylsäure und o-Xylol, sowie Fulcat oder Fulmont als Katalysator

In einem 1,5 l Doppelmantelreaktor mit Wasserabscheider werden 206,3 g (1,0 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol, 485 g (5,5 Mol) o-Xylol, 0,5 g (2,6 mMol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 163 g (1,1 Mol) 50% wäßrige Glyoxylsäure vorgelegt. Das Gemisch wird unter Rühren auf 85–90°C erwärmt und die Apparatur gleichzeitig bis auf ca. 450 mbar evakuiert. Sobald die Innentemperatur 85–90°C erreicht, beginnt ein Gemisch aus o-Xylol/Wasser abzudestillieren, wobei das o-Xylol rückfließt und das Wasser ausgekreist wird. Das Vakuum wird nun kontinuierlich erhöht, damit die Innentemperatur bei 85–90°C gehalten werden kann. Gesamthaft destillieren in 3 bis 4 Stunden ca. 98–100 ml Wasser ab. Das Vakuum wird nun mit Stickstoff entspannt und zu der gelben, klaren Lösung werden 40 g Katalysator (Fulcat 30 oder 40, Fulmont XMP-3 oder XMP-4) gegeben. Die Apparatur wird bis 700 mbar evakuiert und die Suspension wird bei einer Heizbadtemperatur von 165°C gerührt. Das gebildete Reaktionswasser beginnt ab einer Innentemperatur von ca. 128°C azeotrop abzudestillieren. Die Innentemperatur steigt gegen Ende auf maximal 140°C an. Insgesamt scheiden sich in 1 bis 2 Stunden ca. 20 ml Wasser ab. Das Vakuum wird nun mit Stickstoff entspannt. Das Reaktionsgemisch wird auf 90–100°C abgekühlt und filtriert. Die Apparatur und der Filtrerrückstand werden mit 100 g o-Xylol gespült. Das Filtrat wird in einen 1500 ml Doppelmantelreaktor überführt und unter Vakuum eingengt. Dabei werden 360 g o-Xylol zurückgewonnen. Der rötlich gelbe Rückstand wird auf 70°C gekühlt und via Tropftrichter vorsichtig mit 636 g Methanol versetzt. Die Innentemperatur wird dabei bei 60–65°C gehalten. Die Lösung wird angeimpft und während ca. 30 Minuten unter Rühren bei 60–65°C auskristallisiert. Der Kristallbrei wird dann innerhalb

2 Stunden auf eine Innentemperatur von -5°C abgekühlt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde ausgerührt. Die Kristalle werden abgenutscht und der Rückstand mit 400 g kaltem (-5°C) Methanol in 5 Portionen gewaschen. Das gut trocken gezogene Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei $50-60^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Es werden 266 g eines weißen Feststoffs erhalten. Dieses Material besteht aufgrund einer gaschromatographischen Analyse aus ca. 85% 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103), Tabelle 1) sowie ca. 15% des isomeren 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103A)).

Beispiel 12

Herstellung von 3-(N-Methylcarbamoyloxy)-5-methyl-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (212), Tabelle 2)

Eine Mischung von 5,5 g (25,0 mMol) 7-tert-Butyl-3-hydroxy-5-methyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (202), Beispiel 1a), 3 ml (50,0 mMol) Methylisocyanat und 2 Tropfen Methansulfonsäure werden $3\frac{1}{4}$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden nochmals 3 ml (50,0 mMol) Methylisocyanat und 2 Tropfen Methansulfonsäure zugegeben. Nach weiteren 16 Stunden Rückfluß wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser und 5% wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Toluol liefert 4,45 g (65%) 3-(N-Methylcarbamoyloxy)-5-methyl-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, Smp. $138-143^{\circ}\text{C}$ (Verbindung (212), Tabelle 2).

Beispiel 13

Herstellung von 7-tert-Butyl-3-chlor-5-methyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (208), Tabelle 2)

Eine Suspension von 2,2 g (10,0 mMol) 7-tert-Butyl-3-hydroxy-5-methyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (202), Beispiel 1a, Tabelle 2) in 2,4 ml (55,0 mMol) Thionylchlorid wird mit einem Tropfen Dimethylformamid versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid wird anschließend am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit dem Laufmittelsystem Dichlormethan/Hexan = 1 : 1 und Kristallisation der reinen Fraktionen aus Methanol liefert 0,30 g (13%) 7-tert-Butyl-3-chlor-5-methyl-3H-benzofuran-2-on, Smp. $81-86^{\circ}\text{C}$ (Verbindung (208), Tabelle 2).

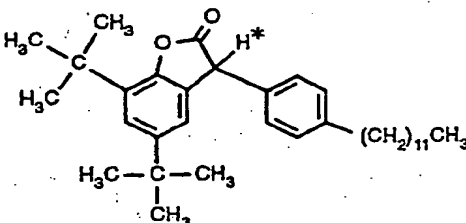
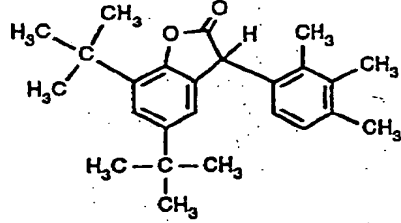
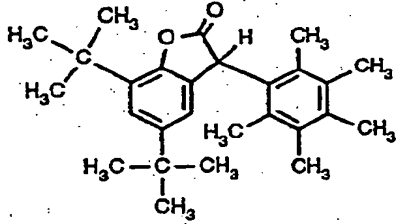
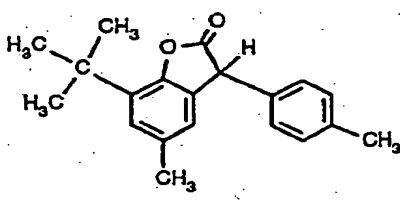
Tabelle 1

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)		Ausbeute (%)
101		93-97	82,24 82,10	8,63 8,66	80
102		92-96	82,24 82,19	8,63 8,78	52 ^{a)}
103		130-132	82,24 82,36	8,63 8,62	69 ^{a)}
104		130-133	82,10 82,13	8,39 8,31	42 ^{a)}

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Phenylring in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
105		127-132	82,24 8,63 82,39 8,65	47 ^{a)}
106		109-115	82,37 8,85 82,24 8,91	41 ^{a)}
107		110-115	82,49 9,05 82,49 9,03	68 ^{a)}
108		125-131	Charakterisiert durch ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(H*) = 4,79 ppm	18 ^{a)}

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Phenylring in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
109		Oel	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 4,84 \text{ ppm}$	66 ^{a)}
110		118-122	82,37 8,85 82,31 8,84	74 ^{a)}
111		185-190	82,61 9,24 82,41 9,43	89
112		69-80	81,60 7,53 81,42 7,57	70 ^{a)}

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Phenylring in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%), N (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
113		135-145	80,44 7,95 2,08 80,20 8,06 1,96	56 ^{a)}
114		168-170	84,38 7,57 84,23 7,66	25 ^{a)}
115		86-93	C (%), H (%), S (%) 73,13 7,37 9,76 73,10 7,38 9,69	11 ^{a)}
116		220-228	82,60 7,84 82,58 7,85	40

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Phenylring in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

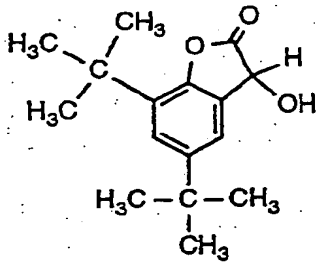
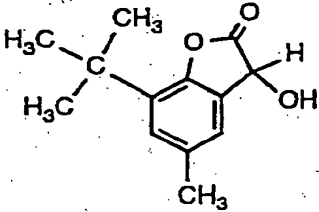
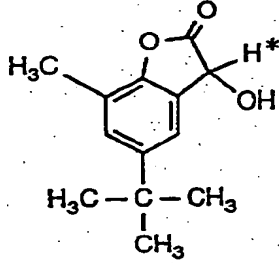
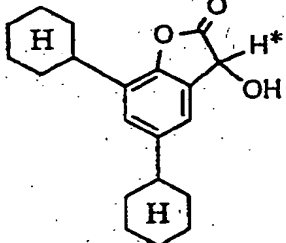
Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
117		142-154	81,52 6,84 80,97 6,85	33 ^{a)}
118		186-189	85,27 7,16 85,15 7,20	17 ^{a)}
119		Harz	Charakterisiert durch ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(H [*]) = 4,82 ppm	31 ^{a)}
120		84-90	81,43 6,57 81,37 6,72	10 ^{a)}

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Aromaten in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
121	 <chem>CC(C)(C)c1cc2c(c1)oc(C=C(C)C3=CC=CC=C3)c2C</chem>	140-153	84,84 7,37 84,66 7,52	17 ^{a)}

a) Das Produkt kann in geringer Menge noch andere Strukturisomere bezüglich Substitution am Fluoren in 3-Stellung des Benzofuran-2-ons enthalten.

Tabelle 2

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
201		Harz	73,25 8,45 73,33 8,50	100
202		152-160	70,89 7,32 70,40 7,40	82
203		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$ $\delta(\text{H}^*) = 5,33 \text{ ppm}$ a) Chromatographiert an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} = 4:1$)	45 ^{a)}
204		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$ $\delta(\text{H}^*) = 5,30 \text{ ppm}$	~100

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
205		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 5,31 \text{ ppm}$	98
206		Harz	71,03 7,95 71,10 7,98	92
207		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{tert-Butyl}) = 1,34 \text{ ppm}$	~100
208		81-86	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 5,34 \text{ ppm}$	13

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
209		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 5,29 \text{ ppm}$	~100
210		Harz	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 5,08 \text{ ppm}$	38
211		100-103	73,88 8,75 73,73 8,75	61
212		138-143	64,97 6,91 65,02 6,89	65

Beispiel 14

Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion

1,3 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,025% Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2), werden gemischt mit 0,05% Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]), 0,05% Calciumstearat, 0,03% DHT 4A® (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., $[\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}]$) und 0,05% Verbindung aus Tabelle 1. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die 3 Heizzonen auf die folgenden Temperaturen eingestellt werden: 260, 270, 280°C. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird wiederholt extrudiert. Nach 3 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Große Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Verbindung aus Tabelle 1	Schmelzindex nach 3 Extrusionen
—	17,1
103	4,8
104	5,0
105	4,9
106	4,9

Beispiel 15

Stabilisierung von Polyethylen während der Verarbeitung

100 Teile Polyethylenpulver (Lupolen® 5260 Z) werden mit 0,05 Teilen Pentaerythritetrakis-5-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 0,05 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit und 0,05 Teilen Verbindung aus Tabelle 1 gemischt und in einem Brabender Plastographen bei 220°C und 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. In der Tabelle 4 ist die Zeit bis zur merklichen Zunahme des Drehmoments als Maß der Stabilisatorwirkung angegeben. Je länger diese Zeit ist, desto besser ist die Stabilisatorwirkung.

Tabelle 4

Verbindung aus Tabelle 1	Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min.)
—	9,5
103	27,0
107	26,0

Beispiel 16

Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion und speziell hohen Temperaturen

1,5 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,008% Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2), werden gemischt mit 0,05% Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]), 0,10% Calciumstearat und 0,015 bis 0,100% des in Tabelle 5 aufgeführten Stabilisators bzw. Stabilisatorgemisches. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die maximale Extrudertemperatur auf 280, 320 und 340°C eingestellt wird. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird wiederholt extrudiert. Nach 5 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Große Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

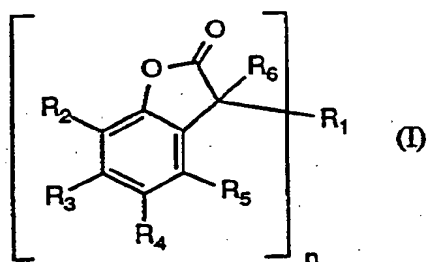
Tabelle 5

Stabilisator bzw. Stabilisatorgemisch	Konzentration in Gew.-%	Schmelzindex nach 5 Extrusionen bei		
		280°C	320°C	340°C
® Irgafos 168 ^{a)}	0,100	9,2	43,7	79,3
® Irgafos P-EPQ ^{b)}	0,050	6,1	23,4	61,0
Beispiel 11 ^{c)}	0,015	8,5	19,7	23,6
® Irgafos 168 ^{a)} Beispiel 11 ^{c)}	0,045 0,005	7,3	24,4	26,7
® Irgafos P-EPQ ^{b)} Beispiel 11 ^{c)}	0,045 0,005	5,6	15,7	23,6

- a) ® Irgafos 168 bedeutet Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit.
- b) ® Irgafos P-EPQ bedeutet Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit.
- c) Beispiel 11 der vorliegenden Anmeldung bedeutet ein Gemisch von ca. 85 % 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103), Tabelle 1) sowie ca. 15 % des isomeren 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on (Verbindung (103A)).

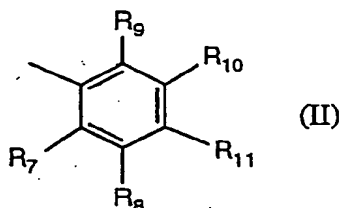
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin, wenn n 1 ist,

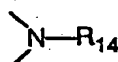
R₁ unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Halogen, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Phenylamino oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Anthryl, 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl, 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl, Thienyl, Benzo[b]thienyl, Naphto[2,3-b]thienyl, Thiathrenyl, Dibenzofuryl, Chromenyl, Xanthenyl, Phenoxathiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phtalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxaliny, Chinazolinyl, Cinnoliny, Pteridinyl, Carbazolyl, β-Carbolinyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl oder Phenoxazinyl darstellt, oder R₁ einen Rest der Formel II



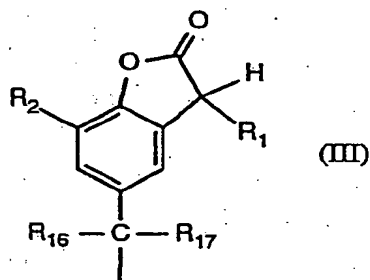
bedeutet, und
wenn $n \geq 2$ ist,

R_1 unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 -Alkyl oder Hydroxy substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder $-R_{12}-X-R_{13}-$ darstellt,

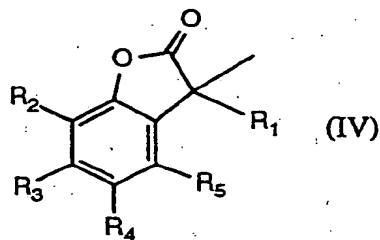
R_2, R_3, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_3-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_{18} -Alkoxy, C_1-C_{18} -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -alkyl)amino, C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, C_1-C_{25} -Alkanoylamino, C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



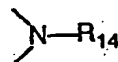
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen; mit der Bedingung, daß, wenn R_2 Wasserstoff oder Methyl ist, R_7 oder R_9 von Hydroxy oder C_1-C_{25} -Alkanoyloxy verschieden ist; oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_3 und R_4 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_p-COR_{15}$ oder $-(CH_2)_qOH$ darstellt, oder wenn R_3, R_5 und R_6 Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel III



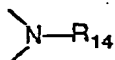
bedeutet, worin R_1 wie oben für $n = 1$ angegeben definiert ist,
 R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel IV



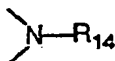
darstellt, wobei R_4 nicht einen Rest der Formel III bedeutet und R_1 wie oben für $n = 1$ angegeben definiert ist,
 R_7, R_8, R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



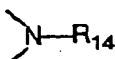
unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkyl; C_1-C_{25} -Alkoxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



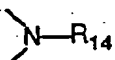
unterbrochenes C_2-C_{25} -Alkoxy; C_1-C_{25} -Alkylthio, C_3-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{25} -Alkenyloxy, C_3-C_{25} -Alkinyl, C_3-C_{25} -Alkinyloxy, C_7-C_9 -Phenylalkyl, C_7-C_9 -Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenoxy; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkoxy; C_1-C_4 -Alkylamino, Di-(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_{25} -Alkanoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



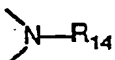
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



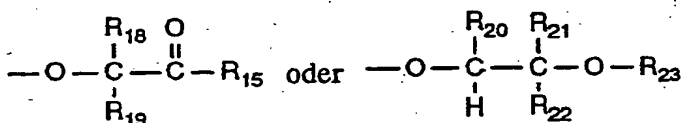
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_1-C_{25} -Alkanoylamino, C_3-C_{25} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



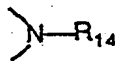
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkenoyl; C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



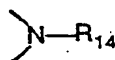
unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkenoyloxy; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyl oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy;



darstellen, oder ferner in Formel II die Reste R_7 und R_8 oder die Reste R_8 und R_{11} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R_{11} Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkyl, C_1-C_{25} -Alkylthio, C_3-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{25} -Alkinyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_4 -Alkylamino, Di-(C_1-C_4 -alkyl)amino, C_1-C_{25} -Alkanoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

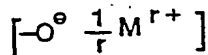


unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_1-C_{25} -Alkanoylamino, C_3-C_{25} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

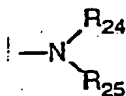


unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkenoyl, C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} oder R_{11} von Wasserstoff verschieden ist, R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl darstellen,

R₁₄ Wasserstoff oder C₁–C₈-Alkyl ist,
R₁₅ Hydroxy,



C₁–C₁₈-Alkoxy oder



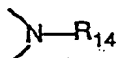
bedeutet,

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₆ und R₁₇ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden;

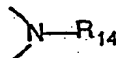
R₁₈ und R₁₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl darstellen,

R₂₀ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl ist,

R₂₁ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₁–C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



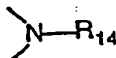
unterbrochenes C₂–C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₇–C₉-Phenylalkyl; durch Sauerstoff, Schwefel oder



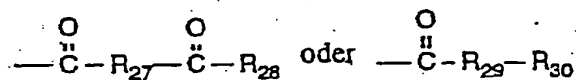
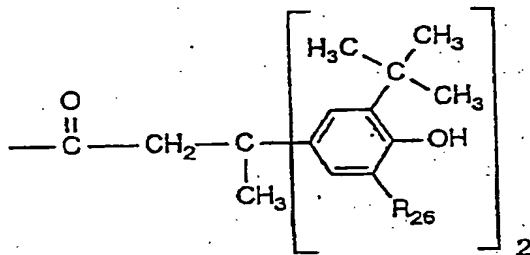
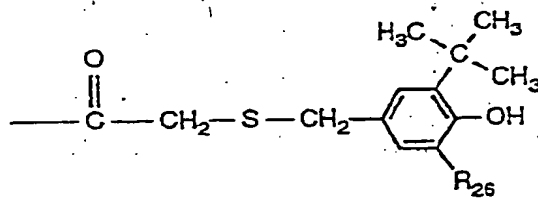
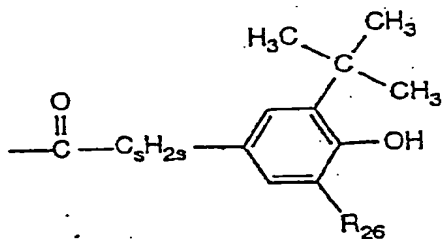
unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₇–C₂₅-Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₂₀ und R₂₁ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₁₂-Cycloalkylenring bilden;

R₂₂ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl darstellt,

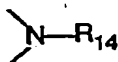
R₂₃ Wasserstoff, C₁–C₂₅-Alkanoyl, C₃–C₂₅-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



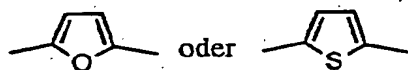
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyl; durch eine Di(C₁–C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂–C₂₅-Alkanoyl; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyl, Thenoyl, Furoyl, Benzoyl oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyl;



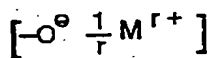
bedeutet,
 R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl darstellen,
 R_{26} Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl darstellt,
 R_{27} eine direkte Bindung, C_1-C_{18} -Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder



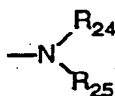
unterbrochenes C_2-C_{18} -Alkyl; C_2-C_{18} -Alkenyl, C_2-C_{20} -Alkyliden, C_7-C_{20} -Phenylalkyliden,
 C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_7-C_8 -Bicycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl,



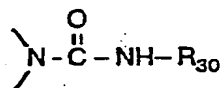
darstellt,
 R_{28} Hydroxy,



C_1-C_{18} -Alkoxy oder



bedeutet,
 R_{29} Sauerstoff, -NH- oder



darstellt,
 R_{30} C_1-C_{18} -Alkyl oder Phenyl ist,
 R_{31} Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl bedeutet,
 M ein r -wertiges Metallkation ist,

X eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NR}_{31}-$ darstellt,

n 1 oder 2 ist,

p 0, 1 oder 2 bedeutet,

q 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 darstellt,

r 1, 2 oder 3 ist, und

s 0, 1 oder 2 bedeutet.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin, wenn n 2 ist,

$\text{R}_1 - \text{R}_{12} - \text{X} - \text{R}_{13}$ darstellt,

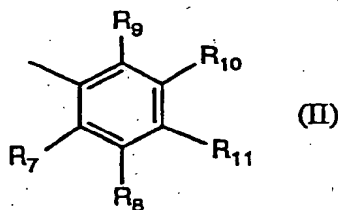
R_{12} und R_{13} Phenylen bedeuten,

X Sauerstoff oder $-\text{NR}_{31}-$ darstellt, und

R_{31} $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl bedeutet.

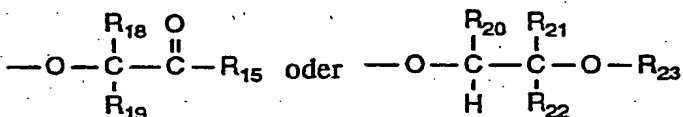
3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin, wenn n 1 ist,

R_1 unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylthio, Hydroxy, Halogen, Amino, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylamino oder $\text{Di}(\text{C}_1 - \text{C}_4\text{-alkyl})\text{amino}$ substituiertes Naphthyl, Phenanthryl, Thienyl, Dibenzofuryl, Carbazolyl, Fluorenyl oder einen Rest der Formel II



bedeutet,

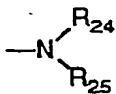
R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkyl; $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkoxy, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkoxy; $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkylthio, $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkenyloxy, $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkinyloxy, $\text{C}_7 - \text{C}_9$ -Phenylalkyl, $\text{C}_7 - \text{C}_9$ -Phenylalkoxy, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl; Phenoxy, Cyclohexyl, $\text{C}_5 - \text{C}_8$ -Cycloalkoxy, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylamino, $\text{Di}(\text{C}_1 - \text{C}_4\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyl; $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyloxy, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyloxy; $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkanoylamino, $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkenoyl, $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkenoyloxy, Cyclohexylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyloxy, Benzoyl oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Benzoyl; Benzoyloxy oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Benzoyloxy;



darstellen, oder ferner in Formel II die Reste R_7 und R_8 oder die Reste R_8 und R_{11} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden,

R_{11} Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkylthio, $\text{C}_7 - \text{C}_9$ -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl; Cyclohexyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylamino, $\text{Di}(\text{C}_1 - \text{C}_4\text{-alkyl})\text{amino}$, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkanoyl; $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkanoylamino, $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ -Alkenoyl, Cyclohexylcarbonyl, Benzoyl oder durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet;

mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} oder R_{11} von Wasserstoff verschieden ist, R_{15} Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkoxy oder



bedeutet,

R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl darstellen,

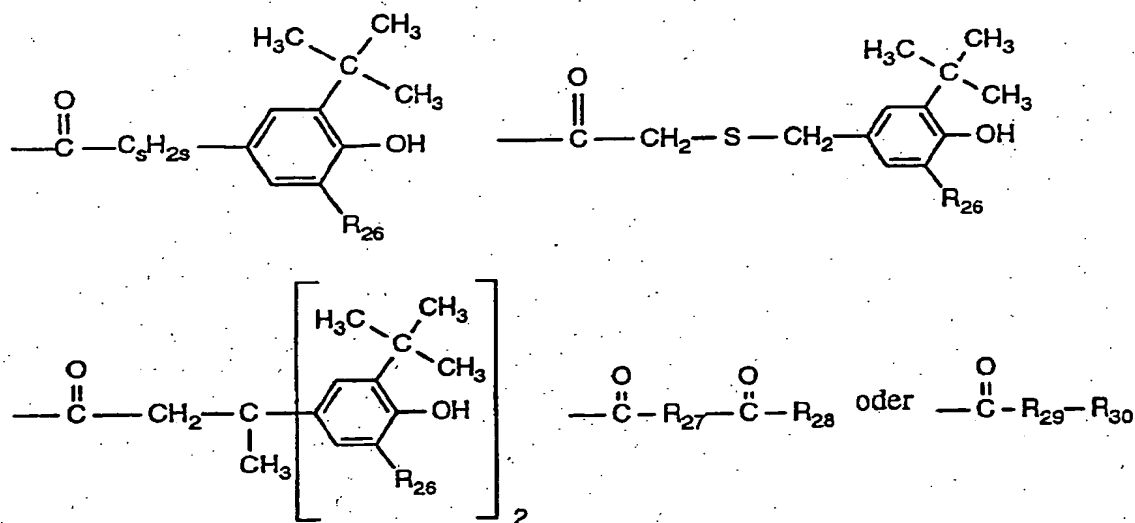
R_{20} Wasserstoff ist,

R_{21} Wasserstoff, Phenyl, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkyl; $\text{C}_7 - \text{C}_9$ -Phenylalkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes unsubstituiertes oder am Phenylrest durch 1 bis 3 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituiertes $\text{C}_7 - \text{C}_{18}$ -Phenylalkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_{19} und R_{20} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl substituierten Cyclohexylenring bilden,

R_{22} Wasserstoff oder $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl darstellt,

R_{23} Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkanoyl, $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ -Alkenoyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes

C₃–C₁₂-Alkanoyl; durch eine Di(C₁–C₆-alkyl)phosphonatgruppe substituiertes C₂–C₁₂-Alkanoyl;
C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl,



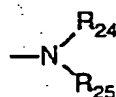
bedeutet,

R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₂-Alkyl darstellen,

R₂₆ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeutet,

R₂₇ C₁–C₁₂-Alkylen, C₂–C₈-Alkenylen, C₂–C₈-Alkyliden, C₇–C₁₂-Phenylalkylen, C₅–C₈-Cycloalkylen oder Phenylen darstellt,

R₂₈ Hydroxy, C₁–C₁₂-Alkoxy oder



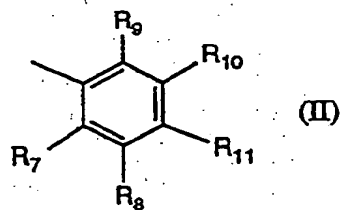
bedeutet,

R₂₉ Sauerstoff oder –NH– darstellt,

R₃₀ C₁–C₁₈-Alkyl oder Phenyl ist, und
s 1 oder 2 bedeutet.

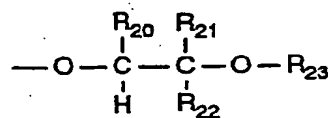
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin, wenn n 1 ist,

R₁ Phenanthryl, Thienyl, Dibenzofuryl, unsubstituiertes oder mit C₁–C₄-Alkyl substituiertes Carbazolyl;
oder Fluorenyl darstellt; oder R₁ einen Rest der Formel II



bedeutet,

R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, C₁–C₁₈-Alkyl, C₁–C₁₈-Alkoxy,
C₁–C₁₈-Alkylthio, C₃–C₄-Alkenyloxy, C₃–C₄-Alkinyloxy, Phenyl, Benzoyl, Benzoyloxy oder



darstellen,

R₁₁ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, C₁–C₁₈-Alkylthio, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉, R₁₀ oder R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist,

R₂₀ Wasserstoff bedeutet,

R₂₁ Wasserstoff, Phenyl oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellt, oder ferner die Reste R₂₀ und R₂₁ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten Cyclohexylering bilden,

R₂₂ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeutet, und

R₂₃ Wasserstoff, C₁–C₁₂-Alkanoyl oder Benzoyl darstellt.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 4, worin

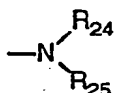
R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl darstellen, und

R₁₁ Wasserstoff, C₁–C₁₂-Alkyl, C₁–C₄-Alkylthio oder Phenyl bedeutet; mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉, R₁₀ oder R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₁₈-Alkoxy, C₁–C₁₈-Alkylthio, C₁–C₁₈-Alkanoyloxy, C₁–C₁₈-Alkanoylamino, C₃–C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen; mit der Bedingung, daß wenn R₂ Wasserstoff oder Methyl ist, R₇ oder R₃ von Hydroxy oder C₁–C₂₅-Alkanoyloxy verschieden ist; oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₃ und R₄ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich $-(CH_2)_p-COR_{15}$ oder $-(CH_2)_qOH$ darstellt, oder wenn R₃, R₅ und R₆ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel in bedeutet,

R₁₅ Hydroxy, C₁–C₁₂-Alkoxy oder



darstellt,

R₁₆ und R₁₇ Methylgruppen sind oder zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden,

R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₂-Alkyl bedeutet,

p 1 oder 2 ist, und

q 2, 3, 4, 5 oder 6 darstellt.

7. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin mindestens zwei der Reste R₂, R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff sind.

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin R₃ und R₅ Wasserstoff sind.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

R₂ C₁–C₄-Alkyl bedeutet,

R₃ Wasserstoff ist,

R₄ C₁–C₄-Alkyl darstellt, oder wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlichen einen Rest der Formel III bedeutet,

R₅ Wasserstoff ist, und

R₁₆ und R₁₇ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylenring bilden.

10. Zusammensetzung enthaltend

a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenen organischen Material und

b) mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Komponente (a) einen Schmierstoff, eine Hydraulikflüssigkeit, eine Metallbearbeitungsflüssigkeit oder ein natürliches, halbsynthetisches oder synthetisches Polymer.

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Komponente (a) einen Schmierstoff aus der Reihe der Mineralöle, der synthetischen Öle oder einer Mischung davon.

13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Komponente (a) ein synthetisches Polymer.

14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Komponente (a) ein Polyolefin.

15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend als Komponente (a) Polyethylen oder Polypropylen.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,0005 bis 5% bezogen auf das Gewicht der Komponente a) vorliegt.

17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend neben den Komponente (a) und (b) zusätzlich weitere Additive.

18. Zusammensetzung gemäß Anspruch 17, enthaltend als weitere Additive phenolische Antioxidantien, Lichtschutzmittel oder/und Verarbeitungsstabilisatoren.

19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 18, enthaltend als weiteres Additiv mindestens eine Verbindung vom Typ der organischen Phosphite oder Phosphonite.

20. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I als Stabilisatoren für organische Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

21. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem mindestens eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I einverleibt oder auf dieses aufbringt.